

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 238, Heft 2–3

1. Juli 1938

Studien über das Gallium, Indium und Thallium

Von ERICH EINECKE

Mit 54 Abbildungen im Text

Inhalt

Es werden erstmalig die Härte, die Walzfähigkeit, die Dehnung und Zugfestigkeit von Einkristalldrähten, die Kristallisationsgeschwindigkeit, die mechanische Dispergierbarkeit und die elektrothermische Kolloidsynthese des Galliums experimentell untersucht; ferner das anodische Verhalten in wässrigen Lösungen, die elektrolytische Sperrfähigkeit, die elektrochemische Reduktion des Oxyds und die Ventilwirkung des Metalles, tunlichst verglichen mit den entsprechenden Eigenschaften der im Periodischen System der Elemente benachbarten Metalle, unter besonderer Berücksichtigung des Indiums und Thalliums.

Einleitung

Obwohl seit der Entdeckung des Galliums durch FRANÇOIS LECOQ DE BOISBAUDRAN im Jahre 1875 dessen eigene Forschungen über die Physik und Chemie dieses seltenen Metalles durch eine außerordentlich große Anzahl von Arbeiten Gelehrter fast aller Länder der Welt weitergeführt worden sind, so daß, wie ich kürzlich zeigen durfte¹⁾, seine Kenntnis im allgemeinen und auch im besonderen schon ziemlich weit gediehen ist, muß man staunen, daß selbst verschiedene elementare Eigenschaften noch nicht oder nur mangelhaft bekannt sind. Der Grund dafür ist hauptsächlich darin zu erblicken, daß das Gallium in den Mineralien fast durchweg derart zerstreut vorkommt — während es eigentliche Galliumerze nicht gibt — daß seine bisher übliche Gewinnung aus Zinkblenden äußerst langwierig und höchst kostspielig war. Dementsprechend war der Preis bis vor kurzem noch derart hoch, daß es schier unmöglich war, die für manche Versuche erforderlichen größeren Mengen dieses Metalles zu beschaffen oder gar zu erwerben. Erst die auf Anregung von W. FEIT²⁾ vor wenigen Jahren durch die Verwertung des bei der Verhüttung des Mansfelder Kupferschiefers Anfallenden nach einem von ihm ersonnenen Verfahren

¹⁾ E. EINECKE, Das Gallium, Eine kritische Würdigung der Erkenntnisse mit experimentellen Beiträgen. Verlag L. Voss, Leipzig 1937.

²⁾ W. FEIT, Angew. Chem. **46** (1933), 216.

in Deutschland gelungene industrielle Produktion des Galliums im größeren Maßstabe ermöglichte es einem erweiterten Forscherkreis, das seltene Metall in für wissenschaftliche Zwecke nahezu beliebigen Mengen einigermaßen wohlfeil zu erlangen. Dadurch erfuhr die Galliumforschung einen neuen kräftigen Antrieb, der sich noch lange auswirken wird. — Ähnlich ist durch die Entwicklung der Verfahren zur Gewinnung des Indiums und Thalliums deren Kenntnis in rascherem Wachsen begriffen. — Die vorliegende Abhandlung ist der Untersuchung einiger bisher unbekannter Eigenschaften dieser Metalle gewidmet. Die besonders interessierenden Studien an dem Spitzenelement der dritten Nebengruppe des Periodischen Systems sollen zur Klärung der Natur des Galliums beitragen; die quantitativen Messungen aber seine Zwischenstellung näher bestimmen.

Die für die nachstehenden Untersuchungen benutzten Metalle¹⁾ hatten folgende Qualitäten: Das Zink war „rein“, insbesondere arsenfrei. — Das Aluminium hatte einen Gehalt von 99,96% mit 0,018% Cu — 0,0093% Fe — 0,014% Si. — Das Gallium war nach einer beigegebenen chemischen, röntgen- und bogen-spektroskopischen Prüfung von W. NODDACK 99,9%ig; es enthielt 0,04% Cu — 0,07% Zn — 0,01% Pb — 0,003% Fe — 0,002% Ni. — Das Indium war spektroskopisch²⁾, das Thallium chemisch „rein“.

I. Die Härten der Metalle

1. Bestimmungen nach Moß

a) Die Ritzproben

Die Härte des Galliums war von J. R. RYDBERG³⁾ unter Berücksichtigung der Tatsache, daß es sich ähnlich wie Blei mit dem Messer schneiden lasse und wohl auch aus den gleichartigen Verläufen der Schmelzpunkts- und Härtekurven der Grundstoffe in Abhängigkeit vom Atomgewicht auf 1,5 Mosz'scher Skala geschätzt worden. Diesen Wert übernahm später W. BILTZ⁴⁾ für seine Studie der periodischen Eigenschaftsänderungen der Elemente. In den großen physikalischen und chemischen Handbüchern findet man keine bessere Angabe. Eine genauere experimentelle Bestimmung der Härte des Galliums stand

¹⁾ Herstellung bzw. Vertrieb:

Zink und Thallium: Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin.

Gallium: Vereinigte Chemische Fabriken zu Leopoldshall.

Indium: Sachtleben A.-G., Homberg (Ndrh.).

Aluminium: Lautawerk.

²⁾ Privatmitteilung von Herrn Dr. W. GRASSMANN, Homberg (Ndrh.).

³⁾ J. R. RYDBERG, Z. physik. Chem. **33** (1900), 353.

⁴⁾ W. BILTZ, Z. Elektrochem. **19** (1913), 613.

also noch aus. Die entsprechenden Konstanten des Indiums und Thalliums waren von RYDBERG aus den Relationen $H_{\text{In}} < H_{\text{Pb}}$ und $H_{\text{Tl}} < H_{\text{Pb}}$ ebenfalls nur grob geschätzt worden: $(H_{\text{Moß In, Tl}}) = 1,2$.

Der exakten Messung der Härte des Galliums ist sein niedriger Schmelzpunkt ($29,8^\circ \text{C}$) hinderlich. Bei fast allen übrigen Metallen sind dagegen die bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführten Härtebestimmungen ja in mehr oder weniger beträchtlichen Abständen von den Schmelzpunkten erfolgt, also in Gebieten, in denen der Temperatureinfluß nur noch gering ist. Dieser Schwierigkeit wurde, um den Wärmeeinfluß bei den mit der Hand ausgeführten Ritzproben zu verringern, auf alle Fälle aber das Schmelzen an der Spitze zu verhindern, durch Kühlung des Metalls vorgebeugt. Zu dem Zweck wurde etwas geschmolzenes Gallium (1 g) an der Grundfläche eines Kupferstabes hälftig zur Kristallisation gebracht, das überschüssige flüssige Metall, um eine Kristallkante freizulegen, abgeschleudert und der Stab umgekehrt, etwa bis auf ein Drittel, in Eis gestellt. Die mit dem auf diese Weise gekühlten Gallium, dessen Temperatur ungefähr 5° betragen haben mag, an verschiedenen Stoffen vorgenommene Härteprüfung ergab, daß Gips ($H_{\text{Moß}} = 2$) mit Leichtigkeit zu ritzen war; ebenfalls die Metalle Blei ($H_{\text{Moß}} = 1,5$) und Aluminium ($H_{\text{Moß}} = 2,9$); Kalkspat ($H_{\text{Moß}} = 3$) hingegen nicht. Umgekehrt wurde das Gallium von Aluminium ebenfalls kräftig geritzt, von Steinsalz ($H_{\text{Moß}} = 2,5$) aber nur schwach. Die Härte des untersuchten seltenen Metalls übertrifft also nicht nur um weniges den von RYDBERG geschätzten Wert ($H_{\text{Moß}} = 1,5$), sondern ist sogar sicher größer als 2. Nach den ausgeführten Ritzproben ist die Härte des Galliums, als Mindestwert bestimmt,

$$\underline{H_{\text{Moß Ga}} \sim 2,5.}$$

b) Interpolierungen aus den Härten der Nachbarelemente

Für die dem Gallium im periodischen System der Elemente benachbarten Metalle sind früher schon die folgenden Härtegrade nach MOSZ bestimmt bzw. geschätzt worden¹⁾: $H_{\text{Moß Zn}} = 2,5$; $H_{\text{Moß Al}} = 2,9$; $H_{\text{Moß In}} = 1,2$; $H_{\text{Moß Ge}} = 6,3$. Derdaraus zu errechnende Mittelwert ($\bar{H}_{\text{Moß Ga}} = 3,2$) ist größer als der gefundene. Die zunächst auftauchende Vermutung, daß das Germanium weniger hart sei als angegeben²⁾, konnte nicht nachgeprüft werden, da dieses Element nicht zur Verfügung stand. Es ist jedoch zu bedenken, daß die Gradintervalle der MOSZ'schen

¹⁾ Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL, Physikalisch-chemische Tabellen Berlin 1923—1936.

²⁾ Vgl. E. EINECKE, Die Chemie des Germaniums, Chemiker-Ztg. 61 (1937), 989.

Skala außerordentlich verschieden groß sind, so daß Interpolationen zu falschen Zahlen führen müssen, falls die zu vergleichenden Stoffe nicht ähnlich hart sind. Mit der von RYDBERG geschätzten Härte des Germaniums ($H_{\text{Moß Ge}} = 3$) ergibt sich in bester Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Wert ($\bar{H}_{2\text{Moß Ga}} = 2,4$). — Aus den Proportionen $H_{\text{Ga}} : H_{\text{Ge}} = H_{\text{In}} : H_{\text{Sn}} = H_{\text{Tl}} : H_{\text{Pb}}$ oder $H_{\text{Ga}} : H_{\text{Sn}} = H_{\text{Ge}} : H_{\text{Sb}} = H_{\text{Zn}} : H_{\text{In}} = H_{\text{Cu}} : H_{\text{Cd}}$ oder $H_{\text{Ga}} : H_{\text{Cu}} = H_{\text{In}} : H_{\text{Ag}} = H_{\text{Tl}} : H_{\text{Au}}$ oder $H_{\text{Ga}} : H_{\text{As}} = H_{\text{In}} : H_{\text{Sb}} = H_{\text{Tl}} : H_{\text{Bi}}$ erhält man ferner mit den übrigen bekannten, zumeist auch von RYDBERG benutzten Mosz-schen Härten der herangezogenen Elemente (Cu: 3,0; Ag: 2,7; Au: 2,5; Zn: 2,5; Cd: 2,0; Al: 2,9; In: 1,2; Tl: 1,2; Sn: 1,8; Pb: 1,5; As: 3,5; Sb: 3,0; Bi: 2,5) unter Berücksichtigung von $H_{\text{Moß Ge}} = 6,3$: ($H'_{\text{Moß Ga}} = 4,2-5,0-3,0$ (Mittel = 4,0) bzw. mit ($H'_{\text{Moß Ge}} = 3,0$: ($H''_{\text{Moß Ga}} = 2,0-2,4-1,4$ (Mittel = 1,9). Außerdem ergeben sich ohne Germanium die Werte: ($H'''_{\text{Moß Ga}} = 3,8-2,7$ (Mittel = 3,3); ($H''''_{\text{Moß Ga}} = 1,3-1,4$ (Mittel 1,4); ($H'''''_{\text{Moß Ga}} = 1,4-1,7$ (Mittel = 1,6). Die mit $H_{\text{Moß Ge}} = 6,3$ berechnete mittlere Härte des Galliums ($\bar{H}'_{\text{Moß Ga}} = 4,0$) ist natürlich wesentlich größer als die mit ($H_{\text{Moß Ge}} = 3$) gefundene ($\bar{H}''_{\text{Moß Ga}} = 1,9$); sie beträgt nahezu das Doppelte. Unter Ausschaltung der Germaniumhärte erhält man aus den untereinander ebenfalls sehr verschiedenen Mittelwerten (\bar{H}'''), (\bar{H}'''') und (\bar{H}''''') als Gesamtmittel ($\bar{H}_{3\text{Moß Ga}} = 2,1$) in annähernder Übereinstimmung mit (\bar{H}_2). Das Mittel aus allen 12 Proportionen aber ($\bar{H}_{4\text{Moß Ga}} = 2,4$) oder besser noch das unter Weglassung der geschätzten Germaniumhärte, also mit ausschließlich experimentellen Daten erhältliche richtigere ($\bar{H}_{5\text{Moß Ga}} = 2,6$) bestätigt jedenfalls — trotz aller erheblichen Ungenauigkeiten und teilweisen Unsicherheiten der Einzelwerte — die größenordnungsmäßig richtige Bestimmung der Härte des Galliums nahe der Raumtemperatur.

Nach einer Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Härten der Metalle, die F. SAUERWALD und K. KNEHAUS¹⁾ in der Wärme durchführten, ist mit einer beträchtlichen Zunahme der Härte des Galliums bei starker Kühlung zu rechnen, wie dies ja auch beispielsweise von den bei gewöhnlicher Temperatur geschmeidigen Metallen Blei und Wismut bekannt ist, die außerdem mehr und mehr ihre Plastizität einbüßen. Das letztere wird in flüssiger Luft sogar spröde. Etwa 200° unterhalb der Schmelzpunkte wurde durch Messungen der sich zum Teil streng linear ändernden Fallhärten (mmkg/mm³) beim Aluminium fast eine Verdoppelung und beim Zink mehr als eine Vervielfachung der Verdrängungsarbeiten gefunden. Nimmt man für das Gallium, das ja auch sonst viele Ähnlichkeiten mit Zink und Aluminium zeigt, einen mittleren Temperaturkoeffizienten der Härte an, so wäre bei —170° C mit einer Verdreifachung des bei 30° C gefundenen Wertes zu rechnen. Daß sich die mechanische Beschaffenheit des Galliums bei starker Kühlung tatsächlich sehr ändert, beweist ja schon die unter festem Kohlendioxyd sehr beträchtlich erhöhte

¹⁾ F. SAUERWALD u. K. KNEHAUS, Z. anorg. allg. Chem. 140 (1924). 227.

Sprödigkeit, die seine Pulverisierung gestattet. Diese Eigenschaft erlangt nach E. SCHMID¹⁾ auch das an sich duktile Zink bei der Kühlung mit flüssiger Luft, während das Germanium sie aber schon bei gewöhnlicher Temperatur, d. h. $> 900^{\circ}$ unterhalb seines Schmelzpunktes besitzt. — Der für das Studium der Härteänderung mit der Temperatur erforderliche Spezialapparat stand nicht zur Verfügung. Aber auch abgesehen von den nicht unbeträchtlichen experimentellen Schwierigkeiten mangelte es an den für solche Messungen erforderlichen verhältnismäßig großen Mengen Gallium. Aus demselben Grunde mußten vorläufig auch die Bestimmungen der Härten an den einzelnen Kristallflächen, z. B. nach dem später noch zu erörternden Verfahren, unterbleiben, zu denen das Gallium wegen seines hervorragenden Kristallisationsvermögens einlädt.

Als Ergebnis dieser vergleichenden, orientierenden Prüfung ist festzustellen, daß die Härten des Galliums, Zinks und Aluminiums unter gewöhnlichen Bedingungen einander ähnlich sind, während diejenige des Germaniums offenbar wesentlich größer ist. Andererseits sind Indium und Thallium viel weniger harte Metalle als das Gallium; und zwar ist das Indium, wie ich mich überzeugte, noch weicher als das Thallium, worauf auch KURNAKOW²⁾ schon früher hingewiesen hatte. Daraus ergeben sich unter Hinzuziehung der übrigen im Periodischen System benachbarten Elemente folgende Härtereihen, in die sich das Gallium, Indium und Thallium sowohl hinsichtlich der Abnahmen der Werte in den Vertikalen von oben nach unten, als auch in den Horizontalen der Nebengruppen als Tiefstwerte natürlich einordnen.

Mosz'sche Härten einiger Elemente der Gruppen II, III, IV
des periodischen Systems bei Raumtemperatur

II		III		IV	
a	b	a	b	a	b
Be		B		C	
6,5		9,5		10	
Mg		Al		Si	
2,0		2,9		7,0	
	Zn		Ga		Ge
	> 2,5		2,5		6,3
	Cd		In		Sn
	2,0		1,2		1,8
	Hg		Tl		Pb
	1,5		1,3		1,5

¹⁾ E. SCHMID, Proc. Int. Congr. Appl. Mech., Delfs 1925, S. 342.

²⁾ N. KURNAKOW, Z. anorg. Chem. **64** (1909), 149.

2. Ermittlung der Härten nach Martens

a) Das Verfahren

Es war nun wünschenswert, die Härten des Galliums, Indiums und Thalliums genauer zu bestimmen, als es nach der in der Mineralogie seit etwa 100 Jahren immer noch üblichen praktischen Mosz-schen Methode möglich ist. Deshalb wurde eine nähere Untersuchung mit dem Sklerometer von A. MARTENS¹⁾ durchgeführt. Dieser Härteprüfer beruht bekanntlich auf dem SEEBECK'schen Prinzip²⁾ der Erzeugung von Ritzen mittels eines an dem einen Ende einer Balkenwaage befindlichen und durch diese verschieden stark zu belastenden Diamanten mit 90grädiger kegelförmiger Spitze derart, daß ein poliertes planes Stück des zu untersuchenden Materials in horizontaler Lage zur Achse des Diamanten unter diesem mit Hilfe eines Schlittens vorbeigezogen wird. Dabei ist stets dieselbe Zugrichtung zu beachten, um Fehler durch die ungleichmäßige Beschaffenheit des Diamanten zu vermeiden. Die Breiten der erzeugten Ritze dienen als Maß der Härte. Die Einrichtung und Bedienung dieses Sklerometers ist von dem Konstrukteur eingehend beschrieben worden, der auch alle Fehlerquellen durch Vergleich einiger Apparate gleicher Anfertigung klargestellt hat³⁾. Zwar werden nach dem Ritzverfahren keine absoluten Härten im Sinne der HERTZ'schen⁴⁾ Definition erhalten; auch weichen die von mehreren Personen an denselben Stoffen durchgeführten Messungen nicht unbeträchtlich voneinander ab, namentlich dann, wenn verschiedene Apparate benutzt werden, da die Diamanten von der angestrebten idealen Kegelform immer mehr oder weniger abweichen; so gestattet das MARTENS'sche Sklerometer dennoch vergleichbare Härteprüfungen, vorausgesetzt, daß stets unter denselben Bedingungen gearbeitet wird. — Die Ausmessung der Ritzbreiten erfolgte mikroskopisch mit Hilfe eines Okularmikrometers, das mit einem Objektmikrometer (1 mm = 100 Teilstriche) geeicht war. Die Versuchsproben wurden von oben her beleuchtet, wie es in der Metallmikroskopie üblich ist. Die Vergrößerung wurde so gewählt, daß Breiten von 1—2 μ noch geschätzt werden konnten. — Um die Handhabung des MARTENS'schen Härteprüfers zu üben und mich von der ordnungsgemäßen Funktion des zur Verfügung

¹⁾ A. MARTENS, Mitt. aus den Königl. techn. Versuchsanst. zu Berlin 8 (1890), 215.

²⁾ Vgl. Handwörterbuch der Naturwiss. V, 360. Jena 1934.

³⁾ Vgl. auch WIEN-HARMS-LENZ, Handbuch der Experimentalphysik V (1930), 331.

⁴⁾ H. HERTZ, Verh. dtsch. physik. Ges. 1—4 (1882), 67.

stehenden Apparates zu überzeugen, führte ich nach der Justierung der Härtewaage und Richtigstellung des mikroskopisch geprüften Diamanten zunächst eine Messung des Kupfers durch, das in Form einer kleinen 5 mm starken planparallelen Platte verwandt wurde, dessen eine zu ritzende Fläche mittels Chromoxyds sorgfältig poliert worden war. Der von mir gefundene Härtegrad $H_{\text{Martens Cu}} = 41,7 \text{ mm}^{-1}$ bei 20 g Belastung stimmte mit dem in die Literatur eingegangenen Wert¹⁾ $H_{\text{Martens Cu}} = 39,8 \text{ mm}^{-1}$ innerhalb der gewöhnlichen Abweichungen bestens überein.

b) Die Herstellung der Metallspiegel

Es wurden nun Spiegel der zu untersuchenden Metalle auf folgende Weise hergestellt, nachdem es sich als undurchführbar erwiesen hatte, Gußstücke derselben zu polieren. Zunächst wurden etwa 10 g Gallium auf einen sorgfältig gereinigten gläsernen Objektträger gegossen und mit einem anderen planparallel bedeckt. Alsdann wurde das unterkühlte flüssige Metall durch seitliches Animpfen zur Kristallisation gebracht, wie es die nebenstehende Abbildung veranschaulicht. Das

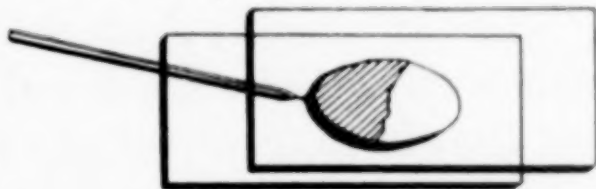


Abb. 1. Herstellung eines Galliumspiegels

Fortschreiten der Kristallisation, das in einem der folgenden Abschnitte näher geschildert wird, ließ sich wegen der verschiedenen Farbtöne des festen und flüssigen Galliums gut beobachten. Nach dem völligen Erstarren wurde eine der beiden Glasplatten abgehoben, was unter Anwendung von wenig Gewalt stets ohne Beschädigung der Spiegel, die nahezu ideal waren, gelang. Der am Gallium verbliebene Objektträger diente als Unterlage auf dem stählernen Tischchen des Sklerometers, auf dem er befestigt wurde. — Indiumspiegel ließen sich auf dieselbe geschilderte Weise anfertigen, ohne daß es nötig gewesen wäre, die Schmelzen zu impfen. — Die Bereitung von Spiegeln des Thalliums nach diesem Verfahren war indes leider nicht möglich. Die Gläser sprangen nicht nur beim Aufgießen der heißen Schmelzen, auch wenn sie vorgewärmt waren, sondern ließen sich, was für das Versagen der Methode in diesem Falle entscheidend war, nicht abheben, ohne daß dies eine völlige Deformation oder Zerstörung der Spiegel zur Folge gehabt hätte. Nach verschiedenen anderen vergeblichen Versuchen wurde schließlich im Glimmer ein geeignetes Material als Unterlage gefunden, das einerseits am Thallium

¹⁾ Vgl. S. 118, Anmerkung 1 und 3.

genügend fest haftete, um die Oberfläche des sehr sauerstoffempfindlichen Metalles zu schützen und sich andererseits leicht ablösen ließ, was erst unmittelbar vor dem Ritzversuch erfolgte. Das nämliche Verhalten zeigte Blei, das zu Vergleichszwecken in die Untersuchung mit einbezogen wurde. — Schließlich wurde noch gewalztes Aluminium geprüft, das — zum Eloxieren bestimmt — einen hohen Reinheitsgrad hatte, einerseits wegen des interessierenden Vergleichs mit dem Gallium, andererseits weil eine Revision der Härte des Aluminiums, die RYDBERG aus den Härten des Kupfers und Silbers nur durch Interpolation geschätzt hatte, erforderlich schien. Da die Oberfläche des Aluminiums durch Behandlung mit Zinkoxyd, ja selbst mit Watte allein eine Verschlechterung erfuhr, mußte auf eine besondere Politur der an sich schon recht blanken Oberfläche verzichtet werden.

c) Die Messungen

Die Ritzungen wurden je nach der Härte des zu untersuchenden Metalls mit Belastungen des Diamanten von 1—50 g durchgeführt — und zwar in Gruppen von je 5 Einzelproben —, um die Abhängigkeit der Ritzbreiten vom Gewicht in jedem Fall kennenzulernen. Die

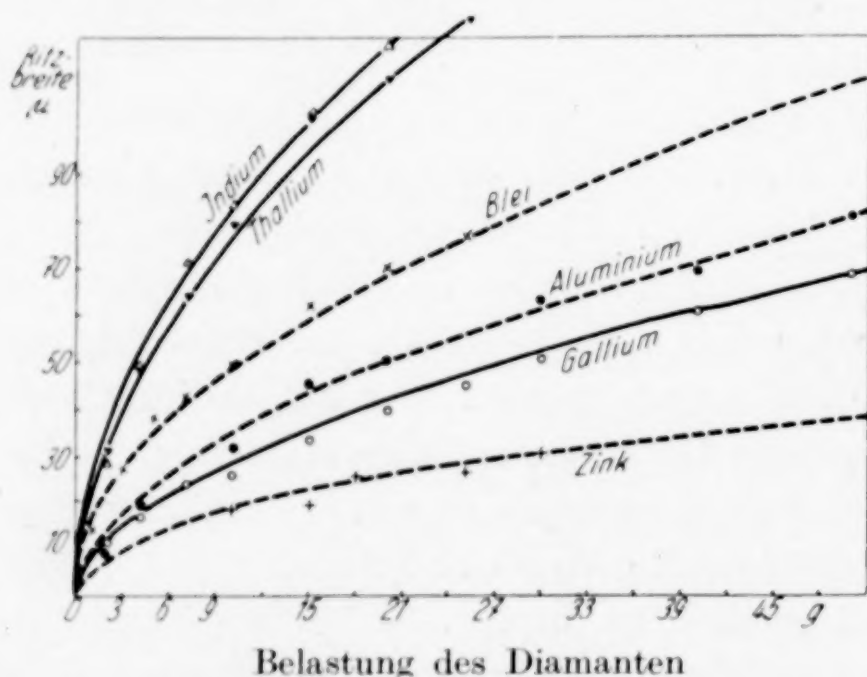


Abb. 2. Ritzbreiten auf Spiegeln von Gallium, Indium und Thallium, verglichen mit denen von Zink, Aluminium und Blei. 18° C

Mittelwerte finden sich in der folgenden Tabelle 1 und sind der Anschaulichkeit wegen graphisch dargestellt (Abb. 2). Das Diagramm zeigt die Härteverhältnisse deutlich auf. — Auf die Wiedergabe der neu bestimmten Ritzbreiten des Bleis konnte verzichtet werden, da sie bereits von MARTENS¹⁾ mitgeteilt wurden, dessen Messungen vom Verfasser bestätigt werden. Des Vergleichs wegen sind aber die eigenen Zahlen in dem Schaubild berücksichtigt worden; aus demselben Grunde die von MARTENS¹⁾ am Zink durchgeführten Messungen. —

¹⁾ A. MARTENS, Mitt. aus den Königl. techn. Versuchsanst. zu Berlin 8 (1890), 215.

Das Thallium wurde nach der Entfernung des Glimmerblättchens von dem Spiegel mit einem Tröpfchen Öl benetzt, um seine Oxydation während des Ritzens und der mikroskopischen Ausmessung zu verhindern.

Tabelle 1

Ritzbreiten (μ) einiger Metalle der Gruppe III des Periodischen Systems der Elemente in Abhängigkeit von der Belastung des Diamanten

Gewicht	Aluminium	Gallium	Indium	Thallium
2,0 g	9	11	29	30
4,0 g	19	17	49	48
7,0 g	25	24	71	64
10,0 g	32	26	83	79
15,0 g	45	34	103	102
20,0 g	50	40	118	110
25,0 g	—	45	149	124
30,0 g	63	51	—	—
40,0 g	70	61	—	—
50,0 g	82	69	—	—

d) Der Druckeinfluß

Wegen der niedrigen Erstarrungstemperatur des Galliums mußte in Anbetracht seiner beim Kristallisieren erfolgenden Volumenvergrößerung mit einer nicht unbeträchtlichen Schmelzpunktserniedrigung unter den an der Diamantspitze herrschenden hohen Drucken gerechnet werden. Bei Berücksichtigung der mit einer Belastung von 20 g gemessenen Ritzbreite von 40 μ findet man, wenn man als Druckfläche die Hälfte des Mantels der in das Metall eingedrungenen Kegelspitze annimmt (vgl. Abb. 3), wie ein Überschlag ergibt, nur einen Druck von rund 2200 kg/cm²; wenn man hingegen mit MEYER¹⁾ die senkrechte Projektion des halben Kegelmantels als Druckfläche gelten läßt, einen Druck von 3300 kg/cm². Mit dem von RICHARDS, BOYER und BRIDGMAN²⁾ bestimmten Druckkoeffizienten des Schmelzpunktes des Galliums $\Delta t/\Delta p = -0,00205^\circ \text{C}$ ergeben sich damit Depressionen von 4,5 bzw. 6,8° C. Die Härtebestimmung des Galliums war also in dieser Hinsicht nicht bedenklich, da der Abstand des erniedrigten Schmelzpunktes von der Raumtemperatur noch einige Grad betrug. — Diese Überlegung macht es aber begreiflich, daß die in

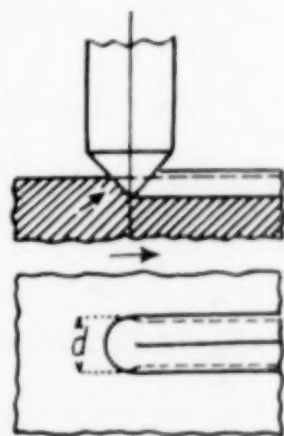


Abb. 3.
Ritzvorgang im
MARTENS'schen
Härteprüfer¹⁾

¹⁾ Vgl. auch WIEN-HARMS-LENZ, Handbuch der Experimentalphysik V (1930), 331.

²⁾ Vgl. E. EINECKE, Das Gallium, S. 41. Leipzig 1937.

großer Nähe der Schmelztemperatur bestimmte Härte des Galliums nicht größer gefunden wurde. Der durch die Schmelzpunktserniedrigung bedingte Härteverlust dürfte überdies durch die Verdichtung des Materials teilweise wieder wettgemacht werden. — Unter dem Mikroskop waren an den Rändern der Ritze keine lokalen Schmelzungen erkennbar, sondern — besonders bei geringen Belastungen — nur Fließerscheinungen. Dagegen war die Bildung langer Späne am Ritzende festzustellen, wie sie auch am Zink beobachtet worden sind. Die Reibungswärme kann also nicht sehr groß gewesen sein bzw. ihre Ableitung nicht ungenügend, so daß ein Schmelzen des Metalles unterblieb. — Die Ritze auf dem Aluminium sahen ähnlich aus wie diejenigen auf dem Gallium; nur waren die Späne wesentlich kürzer. Die übrigen weichen Metalle Indium, Thallium und Blei zeigten mehr oder weniger verschmierte und zerzauste Ritzränder sowie Fließbilder, während die Spanbildung ganz zurücktrat.

e) Die Ergebnisse

Da die Ritzbreiten (d) mit zunehmender Härte des Materials kleiner werden, ist es üblich, deren reziproke Werte $1/d$ oder auch $1/d^2$ als Härtezahlen anzugeben. Dem genügen sind in der nächsten Tabelle 2 1. die dem Vorgange MARTENS entsprechenden Kehrwerte der mit 20 g Belastung (P) erzielten, in Millimeter ausgedrückten Ritzbreiten angegeben und 2. die unter Benutzung der MEYER'schen Formel $H_{\text{Meyer}} = \frac{8 P}{\pi \cdot d^2}$ in kg/mm^2 ausgedrückten Härtezahlen mit Berücksichtigung der zur Erzeugung 10μ breiter Ritze jeweils erforderlichen Gewichte, die in Spalte 3 stehen, zusammengestellt. In diese Härtetabelle sind auch die Daten für Zink und Blei mit aufgenommen worden.

Tabelle 2
Härtezahlen von Gallium, Indium und Thallium,
verglichen mit denen von Zink, Aluminium und Blei

Metall	1	2	3
	$1/d, [\text{mm}^{-1}]$	$8 P/\pi d^2 [\text{kg/mm}^{-2}]$	$g/10 \mu [g \cdot \text{mm}^{-1}] 10^2$
Zink	40,0	204	8,0
Aluminium . .	20,0	102	4,0
Gallium	24,4	128	5,0
Indium	8,5	43	1,7
Thallium . . .	9,1	46	1,8
Blei	14,3	74	2,9

Eine Betrachtung der erhaltenen Zahlen lehrt, daß Gallium tatsächlich härter als Aluminium ist, aber wesentlich weicher als Zink

($H_{\text{Zn}} : H_{\text{Ga}} : H_{\text{Al}} = 2,0 : 1,2 : 1,0$), was nach dem Vergleich der Mosz-schen Härten zunächst nicht zu erwarten war. Daß die Härte des Zinks überhaupt größer ist als von RYDBERG geschätzt worden war, überrascht an sich nicht. MARTENS hat keine Angaben über die Vorbehandlung der von ihm untersuchten Metalle gemacht. Es ist anzunehmen, daß diese in gewalzter Form vorlagen. Durch die Kaltbearbeitung würde zwar eine Erhöhung der Härte bedingt worden sein, die aber nach der Untersuchung von FAUST und TAMMANN¹⁾ nicht ins Gewicht fallen dürfte. Dasselbe gilt für das von mir benutzte Aluminiumblech. — Ferner ergibt sich die größere Überlegenheit der Härte des Bleis, verglichen mit der des Thalliums, aus dem Quotienten $H_{\text{Pb}} : H_{\text{Tl}} = 1,6 : 1,0$ und schließlich das zahlenmäßig ausdrückbare Härteverhältnis $H_{\text{In}} : H_{\text{Tl}} = 1,0 : 1,1$. — Als uns besonders interessierendes Ergebnis dieser Untersuchung sei das Verhältnis der bei Raumtemperatur gemessenen Ritzhärten der gegossenen Metalle Gallium, Indium und Thallium herausgestellt:

$$\underline{H_{\text{Ga}} : H_{\text{In}} : H_{\text{Tl}} = 2,9 : 1,0 : 1,1.}$$

f) Die Beziehung zwischen der Härte und der Leitfähigkeit

Durch die genaue Kenntnis der Härte des Galliums wird es erst verständlich, daß seine spezifische elektrische Leitfähigkeit²⁾ so klein ist, die ja nur etwa $\frac{1}{6}$ bzw. $\frac{1}{3}$ derjenigen des Indiums bzw. des Thalliums beträgt. Die reziproken atomaren Leitfähigkeiten dieser Metalle bei 0° C verhalten sich $\lambda_{\text{Ga}}^{-1} : \lambda_{\text{In}}^{-1} : \lambda_{\text{Tl}}^{-1} = 10,3 : 1,0 : 1,2$. Die Kehrwerte bei korrespondierenden Temperaturen (Ga: 137° abs., In: 116° abs., Tl: 100° abs.) — die sich aus der Beziehung $\beta_v/T = K$ von GRÜNEISEN³⁾ ergeben — bei denen die atomaren Leitfähigkeiten der Elemente mit gleicher Anordnungsart der äußersten Elektronen bekanntlich gleich sind, gestatten einen wesentlich besseren Vergleich: $\lambda_{\beta_v \text{ Ga}}^{-1} : \lambda_{\beta_v \text{ In}}^{-1} : \lambda_{\beta_v \text{ Tl}}^{-1} = 7,8 : 1,0 : 4,4$ (?)⁴⁾. — Zu einer analogen Proportion führt auch die Betrachtung der aus der FRIEDERICH'schen⁵⁾ Härtefunktion $F_2 = W^2/A^{2/3}$ (W = Wertigkeit, A = Atomgewicht) zu berechnenden Elektronenzahlen je Atom Gallium, Indium und

¹⁾ O. FAUST u. G. TAMMANN, Z. physik. Chem. **75** (1910), 108.

²⁾ Vgl. E. EINECKE, Das Gallium, S. 45. Leipzig 1937.

³⁾ Vgl. J. EGGERT, Lehrbuch der physikalischen Chemie. Leipzig 1937.

⁴⁾ Vgl. A. v. ANTROPOFF u. M. v. STACKELBERG, Atlas der physikalischen und anorganischen Chemie, S. 37. Berlin 1929.

⁵⁾ E. FRIEDERICH, Fortschr. Chem. Physik physik. Chem. **18**, H. 12, S. 34. Berlin 1926.

Thallium, die die Härten und Schmelzpunkte ($1,84 : 0,25 : 0,32$) bzw. die Leitfähigkeiten ($1,16 : 2,75 : 2,78$) bedingen. Das „ganzzahlige“ Verhältnis der die Härte verursachenden Elektronenkonzentrationen $7,36_{(\text{Ga})} : 1,00_{(\text{In})} : 1,24_{(\text{Tl})}$ dürfte den tatsächlichen Verhältnissen unter physikalisch vergleichbaren Bedingungen durchaus entsprechen. — Danach würde — wegen der zwischen der Härte und dem elektrischen Widerstand metallischer Leiter oft genug konstatierten Proportionalität¹⁾ — das Gallium bei -136°C , verglichen mit dem Indium bei -157°C , eine $> 2,7$ -fache Härte zeigen als in der Nähe seiner Schmelztemperatur, übereinstimmend mit der S. 116 angestellten Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Härte; während sich das Verhältnis $H_{\text{Tl}} : H_{\text{In}}$ — was indes wenig wahrscheinlich ist — vervielfachen würde, wenn die Härte des Thalliums bei -173° gemessen worden wäre. Demgegenüber zeigen Zink und Aluminium, deren korrespondierende Temperaturen 230° abs. und 398° abs. sind, schon bei -43°C und $+125^{\circ}\text{C}$ ihre vergleichbaren Härten, die sich von den bei Raumtemperatur gemessenen nicht wesentlich unterscheiden dürften. Das Gallium ist also hinsichtlich seiner mechanischen Beschaffenheit seinem Nachbarn Germanium ähnlich, dessen große Härte ($H_{\text{Moß}} = 6,5$) wir erwähnten, und die mit der äußerst kleinen vergleichbaren atomaren Leitfähigkeit ($\lambda_{\beta}^{\circ} \cdot 10^{-4} = 0,003$ bei -23°C) parallel geht, während es sich darin von Zink und Aluminium beträchtlich unterscheidet, deren atomare Leitfähigkeiten bei den korrespondierenden Temperaturen ($\lambda_{\beta}^{\circ} \cdot 10^{-4} = 45$; $\lambda_{\beta}^{\circ} \cdot 10^{-4} = 53$) außerordentlich viel größer sind.

Hinsichtlich des niedrigen Schmelzpunktes, der an sich eine sehr kleine Härte des Galliums erwarten ließ, die sogar geringer sein sollte als die des Indiums, das in Übereinstimmung mit der Regel auch etwas härter als Thallium ist, bedarf es noch der Deutung. Es sei aber darauf hingewiesen, daß das Gallium nach den neueren röntgenographischen Untersuchungen von F. LAVES²⁾ und A. J. BRADLEY³⁾ sehr wahr-

¹⁾ Es sei vor allem auf die Untersuchungen von BARUS, BENEDICKS, KURNAKOW, SAUERWALD und SEDSTRÖM hingewiesen. Zusammenfassende Darstellung in E. FRIEDERICH, Über die Härte anorganischer Verbindungen und die der Elemente, Fortschr. Chem. Physik physik. Chem. 18, H. 12. Berlin 1926.

²⁾ F. LAVES, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 84 (1933), 256.

³⁾ A. J. BRADLEY, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 91 (1935), 302.

scheinlich ein Molekülgitter hat. Die offensichtlich weniger einfachen Gesetzmäßigkeiten der Härten solcher Elemente sind aber noch unerforscht.

II. Die Walzfähigkeiten des Galliums, Indiums und Thalliums

Das Gallium ist nach der eben abgeschlossenen Untersuchung ein selbst in der Nähe des Schmelzpunktes ziemlich hartes Metall. Plötzlichen Beanspruchungen, wie ruckartigem Knicken oder kräftigen Hammerschlägen gegenüber, die zu Bruch führen, erweist es sich demnach als spröde, während es bei vorsichtigem Biegen als geschmeidig befunden wird. Das Gallium ist sogar eben noch schmiedbar. Entscheidend für die Verformbarkeit ist also die Beanspruchungs- bzw. Deformationsgeschwindigkeit. Das Gallium unterscheidet sich in dem beschriebenen Verhalten auffällig von den homologen Metallen der 3. Nebengruppe Indium und Thallium, die durch große Duktilität ausgezeichnet sind.

Unter Anwendung mäßiger Drucke läßt sich Gallium auch walzen. Diese Fähigkeit des beinahe spröden Metalls dürfte nach den obigen Überlegungen über die Druckabhängigkeit des Schmelzpunktes (S. 121) nicht ein intermediäres partielles Erweichen des Metalles infolge seiner niedrigen Erstarrungstemperatur, das auch zwischen den Kristalliten aufzutreten vermöchte, als Ursache haben, sondern nach G. TAMMANN¹⁾ vielmehr durch die Ausbildung von Gleitebenen bedingt sein. — Ein Galliumkügelchen von 1,4 mg ließ sich mit einem dicken Glasstab auf einer Glasplatte zu einem planparallelen Körper auswalzen, dessen Basis eine Fläche von 15 mm² bildete. Unter Berücksichtigung der Dichte des Galliums ($d = 5,9$) berechnet sich daraus die Stärke der so gewonnenen Folie zu 15 μ . Das Gallium teilt damit die weitaus den meisten Metallen eigene charakteristische Formbarkeit. Diese nimmt — wie schon bekannt — mit fallender Temperatur bis zur Sprödigkeit ab. — Die große Geschmeidigkeit des Indiums ließ sich durch Auswalzen eines Stückchens dieses Metalls von 26 mg in derselben Weise zu einem Blättchen von 150 mm² Oberfläche ebenfalls bestätigen, das nach der Berechnung mit der Dichte $d = 7,3$ 24 μ dick war. Die Grenze der Walzbarkeit war damit aber sicher nicht erreicht. Die dünne Folie wurde indes von der Glaswalze — trotz der Benetzung mit Paraffinöl — schon teilweise mitgenommen und abgerissen, so daß von weiterem Auswalzen Abstand genommen wurde. — Es darf wohl noch bemerkt werden, daß das

¹⁾ G. TAMMANN, Lehrbuch der Metallkunde, S. 119ff. Leipzig 1932.

auf Glas aufgewalzte Indium genügend fest haftet, um wegen seines schönen warmen Silberglanzes als Spiegelmetall in Betracht zu kommen, zumal es luftbeständig ist. Die Folien lassen sich aber abheben, wenn unter Öl gewalzt wird, das sich zwischen Glas und Metall ausbreitet. — Vom Thallium hatte bekanntlich LAMY¹⁾ schon dünne Blätter ähnlicher Stärke der vom Verfasser mit Gallium und Indium erhaltenen hergestellt.

Im Gegensatz zum Gallium sind die wesentlich weicheren Metalle Indium²⁾ und Thallium³⁾ bei gewöhnlicher Temperatur, wie wir wissen, schon derart plastisch, daß sie sich mit angemessen höheren Drucken sogar ähnlich wie Natrium durch eine Stahldüse zu Drähten pressen lassen. Zur Erzeugung von Galliumdrähten auf diese Weise ist bei gleicher Ausflußgeschwindigkeit ein wesentlich größerer Druck zu erwarten, der nach der von N. KURNAKOW⁴⁾ gefundenen Beziehung zwischen den Härten und Fließdrucken der Metalle auf 4000 bis 5000 kg/cm² geschätzt werden dürfte, so daß das Gallium infolge der nicht unbeträchtlichen Depressionen (8,3—10,3° C) bei Raumtemperatur (18° C) in unmittelbarer Nähe des erniedrigten Schmelzpunktes (21,5—19,5° C) zu fließen beginnen würde.

III. Die Dehnung und Zugfestigkeit des Galliums

Um einen Begriff von der Festigkeit des Galliums gegenüber Zugspannungen zu bekommen, wurden einige Dehnungs- und Zerreißproben durchgeführt, zumal Vergleiche mit Zink und Aluminium möglich waren.

I. Die Herstellung von Viel- und Einkristalldrähten

Die für diese Untersuchung erforderlichen dünnen Stäbe ließen sich nach einem äußerst einfachen Verfahren herstellen. Das Gallium

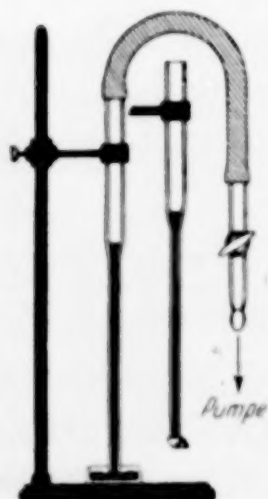


Abb. 4.

Herstellung von
Gallium-Ein-
kristalldrähten

wurde als überhitzte Schmelze in Röhren aus dünnwandigem Glas eingesaugt und nach der Unterkühlung auf Raumtemperatur — durch Impfen der senkrecht stehenden flüssigen Metallsäule von der Basis aus — zur Kristallisation gebracht. Die Einzelheiten der experimentellen Durchführung sind aus der Abb. 4

¹⁾ Vgl. GMELIN, Handb. anorg. Chem. IV, 1, S. 393. Heidelberg 1911.

²⁾ A. THIEL, Z. anorg. Chem. 40 (1904), 321.

³⁾ N. WERIGIN, J. LEWKOJEFF u. G. TAMMANN, Ann. Physik [4] 10 (1903), 647.

⁴⁾ N. KURNAKOW, Z. anorg. Chem. 64 (1909), 149. Vgl. auch die grundlegende Studie von G. TAMMANN, Ann. Physik 312 ([4] 7) (1902), 198; 315 ([4] 10) (1903), 647.

zu ersehen. Das Glas läßt sich in einem paraffinierten Zylinder mittels Flußsäure, die in einer Eis-Kochsalzmischung gekühlt ist, wegätzen, ohne daß die dabei freiwerdende, nicht unbeträchtliche Reaktionswärme das Gallium zum Schmelzen zu bringen vermag, was indes bei gewöhnlicher Temperatur unvermeidlich ist. Dieser Ablösungsvorgang ist etwas zeitraubend, weshalb die Verwendung von Röhren aus Stoffen, die, wie z. B. das Celluloid, in geeigneten organischen Flüssigkeiten löslich sind, zweifellos den Vorzug verdienen würde und auch wegen des Fortfalls einer besonderen Kühlung angenehmer wäre. — Die Glashülle durch Abklopfen zu entfernen, ist nur bei dickeren Stäben statthaft, da wegen der — vorsorglich zu berücksichtigenden — Sprödigkeit des Galliums Bruch eintreten kann. Auf alle Fälle empfiehlt es sich, die Röhren vorher innen zu paraffinieren, um das Haften des Metalles am Glas zu verhindern.

Wurde das Gallium in Kapillaren von 1—2 mm Durchmesser eingesaugt, so wuchsen beim Impfen mit einer Fläche eines gut ausgebildeten Oktaeders des Metalles, wie man es mit Leichtigkeit durch langsames Heben eines Impfstabes aus der unterkühlten Schmelze erhält, Einkristalle. Dies konnte durch verschiedene Kriterien nachgewiesen werden: a) durch übereinstimmende Röntgenbilder an verschiedenen Stellen der Drähte¹⁾; b) durch die bei der Dehnung eintretende bandförmige Abflachung; c) durch die diese begleitenden elliptischen Gleitlinien mit exzentrisch gelagerten Scheiteln; d) durch die gegen Ende der Dehnung erscheinenden schrägen Gleitlinien; e) durch das Auftreten entgegenlaufender („atypischer“) Ellipsen und schließlich f) durch die glatten, glänzenden Reißebenen²⁾. Die beigegebenen Photogramme (Abb. 5) zeigen einige dieser charakteristischen Erscheinungen. Des Vergleiches wegen ist auch die Aufnahme eines Kristallbandes des Zinks wiedergegeben.

Das beschriebene Verfahren, das vielleicht als eine Modifikation der von G. TAMMANN³⁾ eingeführten Technik angesehen werden kann, gestattet also in wesentlich einfacherer Weise die Erzeugung von metallischen Einkristallen, als es nach der Methode von CZOCHRALSKI⁴⁾

¹⁾ Die Aufnahmen wurden liebenswürdigerweise von Herrn Dr. H. IDE im Mineralogischen Institut der Universität Kiel gemacht.

²⁾ Es sei auf die klassische Studie dieser Erscheinungen an Einkristalldrähten aus Zink von H. MARK, M. POLANYI u. E. SCHMID, Z. Physik **12** (1923), 58—116 hingewiesen.

³⁾ G. TAMMANN, Lehrbuch der Metallkunde, S. 17. Leipzig 1932.

⁴⁾ J. CZOCHRALSKI, Z. physik. Chem. **92** (1917), 219.

durch Ziehen von Kristallen aus der Schmelze möglich ist, mindestens insofern es sich um Metalle oder auch andere Stoffe niedriger Erstarrungstemperaturen handelt.

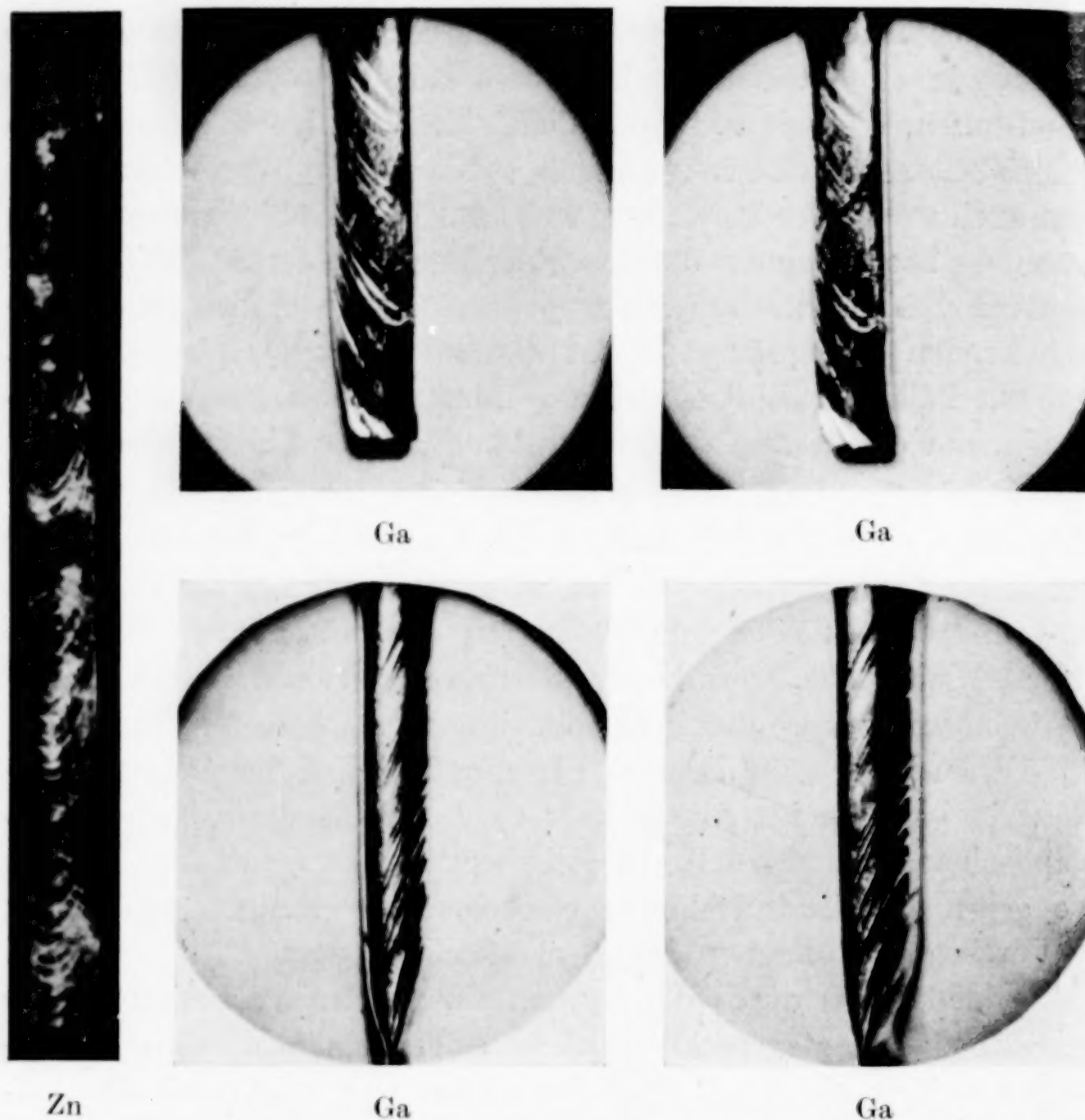


Abb. 5. Gleitlinien auf gedehnten Einkristalldrähten aus Zink¹⁾ und Gallium

2. Die Reißproben

Die Dehnungen und Reißfestigkeiten wurden bei langsam gesteigerten Belastungen mit einem SCHOPPER'schen Apparat gemessen, dessen Klemmbacken auf 0° C gekühlt waren. Es zeigte sich dabei, daß die Einkristalle des Galliums, auf die die Untersuchung beschränkt wurde, in vollkommener Übereinstimmung mit den Erfahrungen an Zink sowie anderen metallischen Kristallfäden des Aluminiums, Zinns, Bleis und Wismuts teils geschmeidig und teils spröde waren,

¹⁾ Aufnahme von H. MARK, M. POLANYI u. E. SCHMID.

so daß einige Drähte sich etwa wie solche aus Blei biegen ließen, während andere sofort brachen. Daher wurden auch sehr unterschiedliche Werte erhalten. Die Dehnungen schwankten zwischen 2—40%, und die Zerreißeigenschaften betrugen 200—380 kg/cm². Die Galliumdrähte waren etwa 10 cm lang und 1—2 mm dick. Sie wurden unter Breiterwerden zu flachen Bändern gedehnt, die kurz vor dem Bruch eine geringe übergehende Einschnürung erfuhren¹⁾. — Die aus Zinkschmelzen gezogenen, ähnlich dimensionierten Kristalle ließen sich nach v. GOMPERZ²⁾ in einigen Fällen sogar auf das Mehrfache der ursprünglichen Länge dehnen gegenüber anderen mit nur wenige Hundertstel betragenden Reckungen. Die zum Zerreißen dieser selben Drähte erforderlichen Zuglasten schwankten hingegen ähnlich wie die für solche aus Gallium erforderlichen zwischen 210 und 360 kg/cm².³⁾

IV. Die Schweißbarkeit des Galliums, Indiums und Thalliums

Während Teile aus Indium und Thallium sich infolge der großen Plastizität dieser Metalle schon bei gewöhnlicher Temperatur durch bloßes Hämmern vollkommen aneinander schweißen lassen, ist dies beim Gallium nur mit äußerster Vorsicht beschränkt zu erreichen. Beim Zink ist es gar nicht möglich, und bei dem an sich genügend geschmeidigen Aluminium fällt es wegen dessen noch leichteren Oxydierbarkeit gänzlich aus.

Die einwandfreie Verbindung zweier Galliumstücke gelingt aber auf folgende einfache Weise. Es ist zunächst — am besten durch Übergießen mit halbkonzentrierter Salzsäure — für die Entfernung des oberflächlichen Oxydfilms Sorge zu tragen. Läßt man dann — immer noch während die zu schweißenden, dicht aneinander stoßenden Teile sich in der Säure befinden — eine angemessen große Menge unterkühlten flüssigen Galliums in den Zwischenraum fließen, so breitet es sich augenblicklich auf dem festen Metall aus, das es völlig benetzt, und erstarrt alsbald. Die so zusammengeschweißten Stücke sind derart fest miteinander vereinigt, daß der entstandene Probekörper sich hinsichtlich seiner mechanischen Festigkeit in nichts von einem einheitlichen Stück unterscheiden läßt.

¹⁾ Bei diesen Versuchen wurde ich von Herrn Dr. TH. BENECKE in der Chemischen und Physikalischen Versuchsanstalt der Marine, Kiel, unterstützt, wofür ich mich zu besonderem Dank verpflichtet fühle.

²⁾ E. v. GOMPERZ, Z. Physik 8 (1922), 184.

³⁾ Es sei auf die klassische Studie dieser Erscheinungen an Einkristalldrähten aus Zink von H. MARK, M. POLANYI u. E. SCHMID, Z. Physik 12 (1923), 58—116 hingewiesen.

V. Die Kristallisationsgeschwindigkeit des Galliums

I. Die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Erstarrung

Messungen der Kristallisationsgeschwindigkeiten sind bisher nur an solchen Stoffen durchgeführt worden, deren Schmelzen klar sind und beim Erstarren opak werden, so daß flüssige und feste Phase sich voneinander abheben. Die Gesetzmäßigkeiten der Erstarrungsvorgänge, vor allem die Temperaturabhängigkeiten, sind an einigen Metalloiden, insbesondere Phosphor und Schwefel, erforscht worden. Diese grundlegende Arbeit leistete D. GERNEZ¹⁾. Die nähere Deutung des beobachteten Verhaltens verdanken wir G. TAMMANN²⁾, der die Untersuchung von B. MOORE³⁾ durch eine eingehende Studie des Kristallisationsvermögens mehrerer organischer chemischer Verbindungen ergänzte und die allgemein gültigen Verläufe der Erstarrungskurven experimentell und theoretisch begründete⁴⁾. Von hervorragender Bedeutung war die Erkenntnis der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit als eine für jeden Stoff charakteristische Konstante.

Nach G. TAMMANN sollte die Erstarrungsgeschwindigkeit so lange von der Temperatur der unterkühlten Flüssigkeit unabhängig sein, bis der Unterschied zwischen Schmelzpunkt und Badtemperatur dem Quotienten Schmelzwärme/Spezifische Wärme gleich würde. Der dagegen beobachtete allmähliche Anstieg, der mit zunehmender Reinheit der kristallisierenden Substanz steiler würde, ließe sich so wenigstens teilweise auf gelöste Fremdstoffe zurückführen; restlich aber durch verschiedene Lagerung der in die Schmelze schießenden Kristalle deuten. Erst bei stärkeren Unterkühlungen könnte mit einem gleichmäßigen Einschluß begleitender Substanzen und übereinstimmender Ausrichtung der Kristalle gerechnet werden. Demgegenüber vertrat F. W. KÜSTER⁵⁾ auf Grund einer reinen Überlegung die jedenfalls in einem größeren Temperaturintervall mit der Erfahrung übereinstimmende Proportionalität zwischen der Unterkühlung und der Erstarrungsgeschwindigkeit, bevor deren Konstanz als Höchstwert erreicht würde. Schließlich reschtfertigte TAMMANN den im allgemeinen S-förmigen Verlauf des Anstiegs der Erstarrungs-

¹⁾ D. GERNEZ, Compt. rend. hebd. Séances Acad. Sci. **95** (1882) 1278; **97** (1883), 1366, 1433, 1477.

²⁾ G. TAMMANN, Z. physik. Chem. **23** (1897), 326; J. FRIEDLÄNDER u. G. TAMMANN, Z. physik. Chem. **24** (1897), 152.

³⁾ B. MOORE, Z. physik. Chem. **12** (1893), 545.

⁴⁾ G. TAMMANN, Lehrbuch der Metallkunde, S. 5. Leipzig 1932.

⁵⁾ F. W. KÜSTER, Z. physik. Chem. **25** (1898), 480.

geschwindigkeit mit deren linearen Abhängigkeit vom Temperaturgefälle und ihrer Kehrrproportionalität der veränderlichen Dicke der dem kristallisierten Stoff benachbarten Schicht von höherer als der Unterkühlungstemperatur. Eine Abnahme der zeitlichen Erstarrung einer unterkühlten Schmelze müßte nach Durchschreiten des Gebietes konstanter Kristallisationsgeschwindigkeit dann eintreten, wenn die frei werdende Wärme zu gering würde, um die Schmelztemperatur zu erreichen. — Es war von den genannten Experimentalforschern ferner ein Einfluß des Querschnitts auf das Fortschreiten der Erstarrung festgestellt worden, ohne indes näher untersucht worden zu sein.

Die Gültigkeit der gefundenen Gesetzmäßigkeiten für Metalle war bisher nur angenommen worden. Es durfte auch mit deren grundsätzlich ähnlichem Verhalten gerechnet werden. Wegen der überlegenen Wärmeleitfähigkeit der Metalle waren aber größere quantitative Unterschiede wahrscheinlich. Es war daher an sich schon sehr wünschenswert, dies an einem Beispiel nachzuprüfen. Für diesen Zweck ist nun das Gallium besonders geeignet; nicht nur seines niedrigen Schmelzpunktes und seiner erheblichen Unterkühlbarkeit wegen, sondern vor allem wegen der verschiedenen selektiven Lichtreflektionen des festen und flüssigen Metalls. Das Gallium ändert nämlich seinen Silberglanz beim Schmelzen von einem schwach rosafarbenen in einen graubläulichen Farbton. Es gestattet deshalb das Studium seiner Kristallisationsgeschwindigkeit ebenfalls durch Verfolgung mit dem bloßen Auge. Die Kenntnis des Verhaltens des Galliums gewinnt somit zugleich eine allgemeinere Bedeutung.

2. Die Konstanz der Kristallisationsgeschwindigkeit

Es wurde zunächst die Konstanz der Erstarrungsgeschwindigkeit geprüft. Die zeitlichen Verläufe der Kristallisationen des Galliums sind, wie zu erwarten war, bei denselben Querschnitten der Kapillaren und bestimmten Temperaturen tatsächlich linear. Die graphische Auswertung der Daten der Tabelle 3 (vgl. nächste Seite) ergibt eine Schar von Geraden, die in dem Diagramm (Abb. 6) eingezeichnet sind.

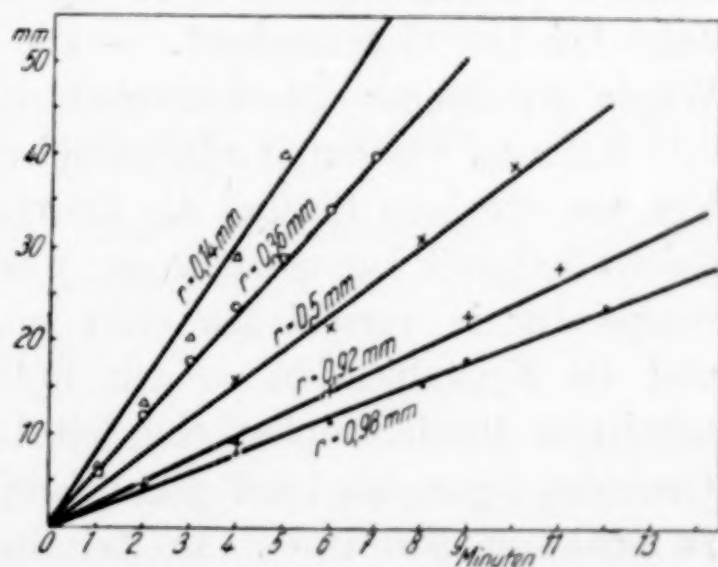


Abb. 6. Lineare Kristallisation des Galliums in Glaskapillaren verschiedener Durchmesser bei konstanter Temperatur (20° C)

Tabelle 3
Fortschritt der Kristallisation des Galliums
in Kapillaren verschiedenen Durchmessers bei gewöhnlicher Temperatur

Zeit Minuten	Weg mm	Radius mm	Zeit Minuten	Weg mm	Radius mm
0	0,0	0,98	6	14,5	0,92
2	5,0	0,98	7	17,0	0,92
4	8,0	0,98	9	22,5	0,92
6	11,5	0,98	11	28,0	0,92
8	15,5	0,98	13	33,0	v
10	19,5	0,98	15	39,0	v
12	24,0	0,98	17	48,5	v
15	35,0	v	18	54,0	0,38
18	39,0	v	19	60,0	0,38
20	41,0	0,5	20	66,0	0,38
22	46,5	0,5	21	72,0	0,38
24	56,5	0,5	22	77,5	0,38
26	62,5	0,5	23	82,8	0,38
28	72,0	0,5	24	88,3	0,38
30	80,0	0,5	25	93,5	0,38
32	91,0	v	26	98,5	v
34	105,0	v	27	102,8	v
35	112,0	0,34	28	107,5	v
36	118,5	0,34	29	113,0	0,14
37	124,5	0,34	30	119,2	0,14
38	130,5	0,34	31	125,5	0,14
39	136,0	0,34	32	132,0	0,14
0	0,0	0,92	33	139,5	0,14
2	4,5	0,92	34	148,2	0,14
4	9,0	0,92	35	159,5	0,14

v = Verjüngungsstelle.

Die Glasröhren waren mit einem Gemisch von Salpeter- und Salzsäure gereinigt worden. Sie wurden mit destilliertem Wasser und zur Entfernung desselben mit Methanol sorgfältig gespült, alsdann bei 110° C getrocknet. — Die Kalibrierungen erfolgten durch Wägen gemessener Quecksilbersäulen. — Die Wandstärken betrugen 0,1—0,2 mm, was durch mikroskopische Prüfung sichergestellt wurde. Um den etwaigen Einfluß des Durchmessers auf die Kristallisationsgeschwindigkeit kennenzulernen, wurde flüssiges Gallium bei Raumtemperatur in verschieden stark ausgezogene Glasrohre eingesaugt und die Kristallisation an den Rohrenden mit den größten Querschnitten durch Impfen eingeleitet. Die so mehrfach verjüngten Glasrohre lagen dabei auf einem Zentimetermaßstab, der noch 0,2 mm zu schätzen gestattete. In Zeitabständen von 1—2 Minuten, die mittels einer Uhr mit Sekundenzeiger bestimmt wurden, fanden Ablesungen statt. An Stelle einer scharfen Grenzlinie (Projektion der senkrechten Kreisfläche) traten — besonders bei den größeren

Durchmessern und geringeren Unterkühlungen — gelegentlich von einem oder anderem Punkt der Grenzfläche der festen Phase ausgehende Kristallspieße auf, die Unsicherheiten der Ortsbestimmungen bedingten. Bei den Übergängen von einem zum anderen Radius waren Verzögerungen und Unregelmäßigkeiten der Kristallisationen festzustellen.

3. Der Einfluß des Querschnitts

a) Die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit

In einigen Versuchsreihen konnte die Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit vom Querschnitt erwiesen werden, und zwar ließ sich eine beträchtliche Zunahme mit kleiner werdendem Durchmesser beliebig reproduzieren. In der vorstehenden Tabelle 3 sind zwei Beispiele zahlenmäßig niedergelegt. Die aus diesen Messungen berechneten linearen Kristallisationsgeschwindigkeiten und deren Kehrwerte sind in der Tabelle 4 zusammengestellt. Ihre graphischen Darstellungen zeigt das beigeflossene Diagramm (Abb. 7). Die Abweichungen der Einzelwerte von den Mittelwerten sind vorwiegend durch gelegentlich auftretende Kristallisationsstörungen bedingt.

Die lineare Erstarrungsgeschwindigkeit ist bei unveränderlicher äußerer Temperatur dem Verhältnis von Umfang/Querschnitt ($2\pi r/\pi r^2$) offenbar proportional:

$$G_l = C_l \cdot r^{-1}.$$

Tatsächlich ist die aus den gemessenen Werten berechnete mittlere Konstante $C_l = 2,13$ annähernd gleich 2. Die Abweichung, als für das Gallium charakteristisch anzusehen, dürfte sich von anderen Stoffen zahlenmäßig unterscheiden. Die experimentell gefundenen Punkte schmiegen sich der mit diesem Wert gezeichneten Hyperbel (Abb. 7) bestens an.

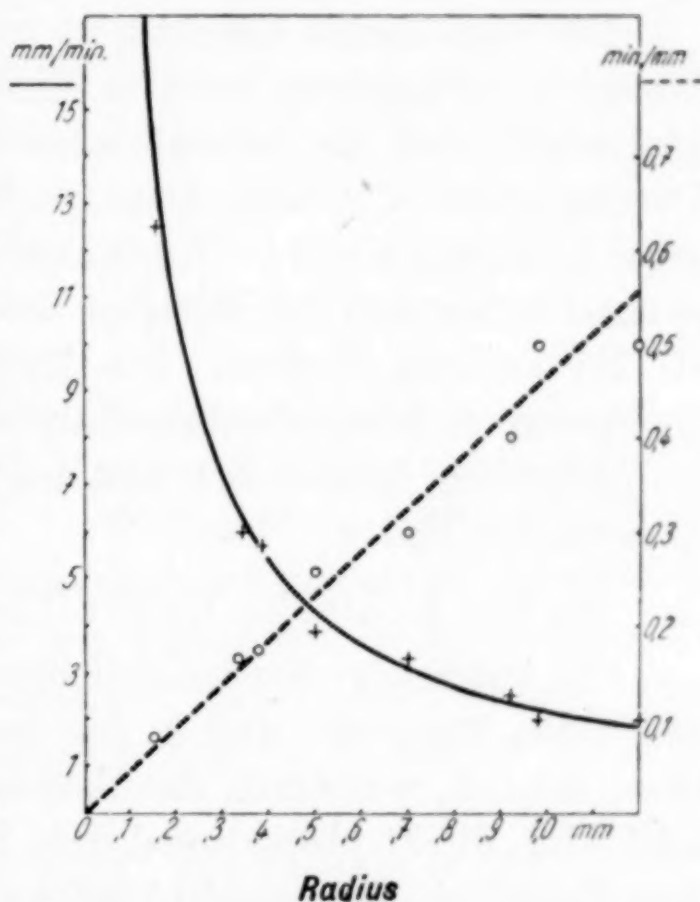


Abb. 7. Lineare Kristallisationsgeschwindigkeit des Galliums bei 20° C in Abhängigkeit vom Querschnitt der Röhren

Tabelle 4

Lineare Kristallisationsgeschwindigkeit des Galliums
bei Raumtemperatur in Abhängigkeit vom Querschnitt

Radius, mm	$G_l = \text{mm/Min.}$	C_l	$G_l^{-1} = \text{Min./mm}$
0,15	12,5	1,88	0,080
0,34	6,0	2,04	0,166
0,38	5,7	2,17	0,175
0,50	3,9	1,95	0,256
0,70	3,3	2,31	0,300
0,92	2,5	2,30	0,400
0,98	2,0	1,96	0,500
1,20	2,0	2,40	0,500

Das vorstehende Ergebnis ist mit dem von GERNEZ über weißen Phosphor mitgeteilten nicht in Einklang zu bringen, hatte er doch festgestellt, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit in Röhren von Durchmessern $< 2,7$ mm konstant blieb. MOORE hatte am Eisessig sogar Änderungen von 1—7 mm ohne Einfluß gefunden. Querschnittswechsel fallen also bei Metallen anscheinend viel mehr ins Gewicht als bei anderen Stoffen. Die Hyperbeln ($G_l = C_l \cdot r^{-1}$) der eben erwähnten nichtmetallischen Substanzen müßten steiler sein, und die genannten Radien sich auf den nahezu horizontal verlaufenden Asymptoten finden.

b) Die kubische Kristallisationsgeschwindigkeit

Die kubischen Kristallisationsgeschwindigkeiten ($G_k = G_l \cdot \pi r^2$) und deren Reziproke sind in der nachstehenden Tabelle 5 vereinigt. Diese nehmen, was durch das Diagramm (Abb. 8) besonders verdeutlicht wird, direkt proportional dem Radius zu, genauer entsprechend dem Verhältnis Querschnitt/Umfang ($\pi r^2 / 2 \pi r = r/2$):

$$G_k = C_k \cdot r.$$

Der Mittelwert der Konstanten ist $\bar{C}_k = 6,64$. Die gefundenen Werte schmiegen sich der berechneten Geraden an.

Tabelle 5

Kubische Kristallisationsgeschwindigkeit des Galliums
bei Raumtemperatur in Abhängigkeit vom Querschnitt

Radius, mm	$G_k = \text{mm}^3/\text{Min.}$	C_k	$G_k^{-1} = \text{Min./mm}^3$
0,15	1,000	6,67	1,000
0,34	2,040	6,00	0,490
0,38	2,770	7,29	0,360
0,50	3,450	5,95	0,290
0,70	4,760	6,80	0,210
0,92	6,250	6,79	0,160
0,98	5,880	6,00	0,170
1,20	9,100	7,58	0,110

Die Kehrwerte der kubischen Kristallisationsgeschwindigkeiten folgen einer hyperbolischen Kurve (Abb. 8).

Mit abnehmendem Querschnitt wird der thermische Widerstand des Metallfadens sehr rasch größer. Infolgedessen findet der Abfluß der Schmelzwärme zunehmend langsamer statt. Das Sinken der räumlichen Kristallisationsgeschwindigkeit wird dadurch verständlich. Es bleibe aber dahingestellt, ob dieser Effekt ausreichend groß ist, um das beobachtete Verhalten zu deuten, zumal der Temperatenausgleich mit dem Bad außerdem zu berücksichtigen ist. Es sei daher erwogen, daß auch kapillare Kräfte eine Kristallisationsverzögerung zu bewirken vermögen.

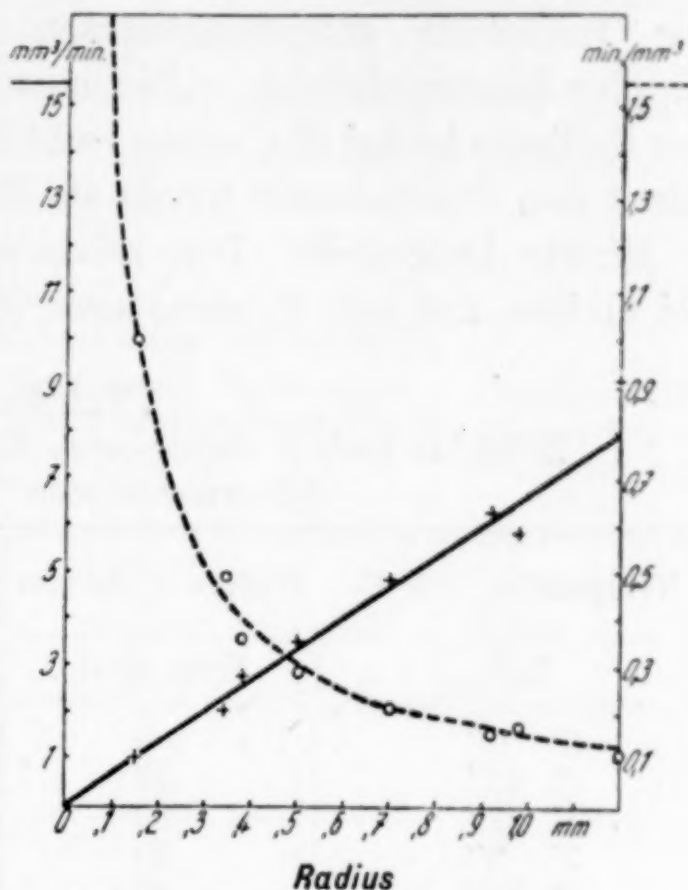


Abb. 8. Kubische Kristallisationsgeschwindigkeit d. Galliums bei 20° C in Abhängigkeit v. Querschnitt d. Röhren

4. Die Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Unterkühlung

Von besonderem Interesse war schließlich der Einfluß der Temperatur auf die Kristallisationsgeschwindigkeit des Galliums. Dessen beträchtliche Unterkühlungsfähigkeit erlaubt Messungen weit unterhalb seines Schmelzpunktes.

Für den Versuch bei 0° C wurde das Gallium in eine U-förmige Kapillare eingefüllt, die an einem Ende in das Glasrohr auslief, aus dem sie durch Ausziehen gewonnen worden war. Zur Kühlung diente ein in einem Glastrog befindlicher Eisblock, auf dessen eine Fläche die Kapillare aufgelegt wurde. Daneben befand sich ein Millimetermaßstab. Diese Versuchsanordnung zeigt die nebenstehende Abbildung (Abb. 9). — Bei der relativ starken Unterkühlung von 30° C traten häufig spontane Kristallisationen auf, bedingt durch die erheblich größere Keimbildungsgeschwindigkeit¹⁾. Die Folge davon waren Sprengungen der Kapillaren, da das Gallium beim Erstarren sein spezifisches

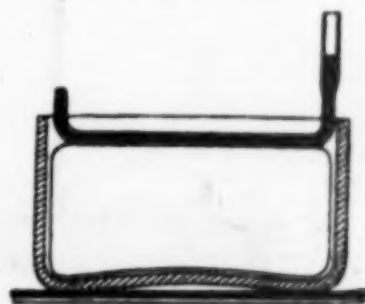


Abb. 9. Kristallisation des Galliums auf einem Eisblock

¹⁾ Vgl. G. TAMMANN, Z. physik. Chem. 25 (1898), 441.

Volumen vergrößert. Bei ungestörtem Verlauf der Kristallisationen wird das überschüssige flüssige Metall hingegen an dem der Impfstelle entgegengesetzten Ende des Glasröhrchens als Tropfen hinausgedrückt. — Die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit des Galliums ist bei 0° C schon recht beträchtlich. In einer Kapillaren von 1 mm Durchmesser wurde als Mittel mehrerer Messungen 25 cm je Minute festgestellt. Den zeitlichen Verlauf der Kristallisationen bei einigen anderen Temperaturen gibt die Tabelle 6 wieder.

Tabelle 6
Zeitlicher Verlauf der linearen Kristallisation des Galliums
bei verschiedenen Unterkühlungen

Temperatur = 9° C Radius = 0,4 mm		Temperatur = 7° C Radius = 0,4 mm	
Zeit	Weg, mm	Zeit	Weg, mm
0' 0''	0	0' 0''	0
0' 45''	10	0' 23''	10
1' 25''	20	1' 5''	30
2' 3''	30	1' 28''	40
2' 35''	40	Temperatur = 4,5° C Radius = 0,5 mm	
3' 10''	50		
3' 43''	60	Zeit	Weg, mm
4' 9''	70	0' 0''	0
4' 32''	80	0' 22''	10
4' 51''	90	0' 50''	20
5' 14''	100	1' 12''	30
5' 40''	110	1' 41''	50
6' 11''	120	2' 11''	70
6' 46''	130	2' 31''	80
7' 26''	140	2' 57''	90
		3' 26''	100

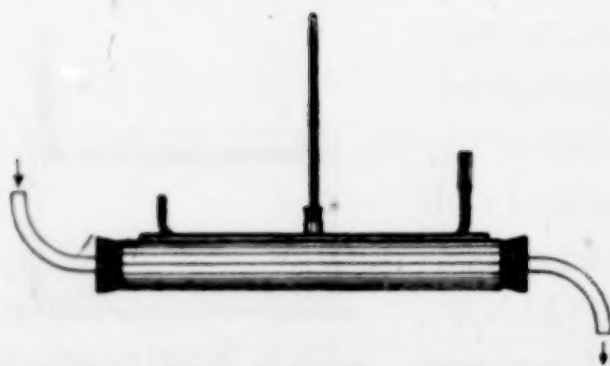


Abb. 10. Thermostat zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit des Galliums bei verschiedenen Temperaturen

In diesen Fällen wurde die mit flüssigem Gallium gefüllte Kapillare in die gradierte Rille eines Messingrohres von ~ 30 mm Durchmesser gelegt, das von Wasser der gewünschten Temperatur durchflossen wurde. Ein auf dem Messingrohr liegendes dünnes Thermometer zeigte um 1—2° höhere Temperaturen als das Badthermometer an. Der Mittelwert

wurde als der wahrscheinlichste für die Temperatur des Galliums angesehen. Die Messungen innerhalb eines Bades auszuführen, war

leider nicht möglich, da die Beobachtung der Galliumkristallisation unter diesen Umständen ausgeschlossen war. Die Versuchsanordnung zeigt die nebenstehende Abbildung (Abb. 10).

In der Tabelle 7 sind die linearen Kristallisationsgeschwindigkeiten des Galliums bei verschiedenen Temperaturen und konstantem Querschnitt der Kapillaren zusammengetragen.

Tabelle 7

Lineare Kristallisationsgeschwindigkeiten des Galliums
bei verschiedenen Unterkühlungen und konstantem Querschnitt ($\sim 0,5 \text{ mm}^2$)

Temperatur $^{\circ}\text{C}$	Unterkühlung $^{\circ}\text{C}$	G_l : mm/Min.	G_l^{-1} : Min./mm
0	29,7	250	0,004
2,0	27,7	100	0,010
4,5	25,3	30	0,033
7,0	22,8	27	0,037
9,0	20,8	20	0,050
20,0	9,8	5	0,200
27,0	2,8	2,5	0,400
28,5	1,3	1,4	0,700
— 80,0	110,0	(10000)	0,0001

Von der Nähe der Schmelztemperatur bis zu Unterkühlungen auf 10°C etwa erfolgt nur ein schwacher, praktisch linearer Anstieg der Kristallisationsgeschwindigkeit, die aber bei weiterer Temperatursenkung außerordentlich rasch zunimmt, wie der hyperbolische Kurvenzug des Diagramms (Abb. 11) besonders deutlich zeigt.

Bemerkenswert ist die gegenüber einigen anderen Metallen minimale zeitliche Erstarrung des Galliums bei sehr kleinen Unterkühlungen. So wurden von CZOCHRALSKI¹⁾ folgende viel größere Höchstgeschwindigkeiten, mit der Kristallfäden noch eben zusammenhängend aus den Schmelzen gezogen werden konnten, gemessen, die mit dem für das seltenere Metall gefundenen Wert in der Tabelle 8 vereinigt sind. Von besonderem Interesse ist der Vergleich mit dem

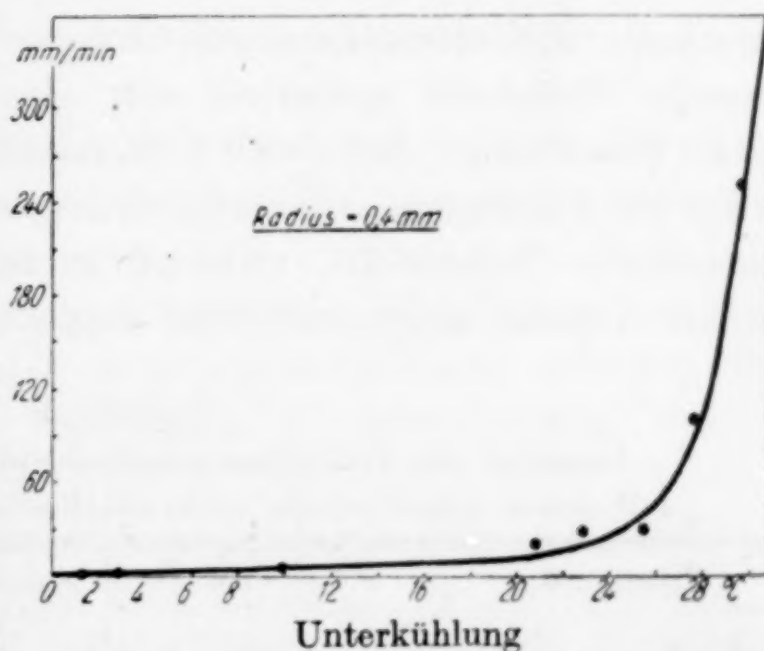


Abb. 11. Lineare Kristallisationsgeschwindigkeit des Galliums bei verschiedenen Unterkühlungen und konst. Querschnitt

gemessen, die mit dem für das seltenere Metall gefundenen Wert in der Tabelle 8 vereinigt sind. Von besonderem Interesse ist der Vergleich mit dem

¹⁾ J. CZOCHRALSKI, l. c.

Zink, das in der Nähe seines Erstarrungspunktes etwa 70 mal so schnell kristallisiert wie das Gallium.

Tabelle 8
Kristallisationsgeschwindigkeiten des Zinks, Galliums, Zinns und Bleis
in der Nähe ihrer Schmelzpunkte

Metall	G_t : mm/Min.	Metall	G_t : mm/Min.
Zink.	100	Zinn.	~90
Gallium	1,4	Blei	140

5. Vergleiche der Kristallisationsgeschwindigkeiten verschiedener Elemente und Verbindungen

Beim Vergleich der linearen Kristallisationsgeschwindigkeiten des Galliums verschiedener Unterkühlungen (0—30° C) mit denen nicht-metallischer Stoffe, die in den oben erwähnten Untersuchungen studiert wurden und von denen einige Daten in der Tabelle 9 zusammengestellt sind, fällt zunächst auf, daß sie im allgemeinen nicht nur sehr verschieden schnell erstarren, sondern auch bei viel geringeren einander ähnlichen Unterkühlungen (20—30° C) schon ihre Höchstwerte erreichen. Das Gallium dürfte in Übereinstimmung mit der Theorie hingegen erst bei einer aus den Schmelz- und spezifischen Wärmen zu berechnenden wesentlich tieferen Temperatur seine maximale Kristallisationsgeschwindigkeit zeigen. Das geschilderte visuelle Verfahren gestattete nur eine beschränkte Nachprüfung dieser Erwartung. Bei — 80° C (Kohlendioxyd-Äthergemisch) wurde in der Tat bereits eine außerordentlich große Zunahme des Erstarrungsfortschrittes festgestellt, während in flüssiger Luft, wie ein qualitativer Versuch zeigte, offenbar wieder eine Abnahme eintrat.

Tabelle 9
Vergleich der Kristallisationsgeschwindigkeiten des Galliums
mit denen verschiedener nichtmetallischer Stoffe: G_t = mm/Min.

Elemente	$\Delta t = - 20^\circ \text{C}$	$\Delta t = - 30^\circ \text{C}$	G_t maximal
Gallium	20	250	(10000)
Phosphor (weiß) .	60000	—	(60000)
Schwefel (β) . . .	1290	3000	> 3000
Verbindungen	$\Delta t = - 20^\circ \text{C}$	$\Delta t = - 30^\circ \text{C}$	G_t maximal
Azobenzol	540	570	570
Hydrozimtsäure .	275	280	280
Diphenylamin . .	112	—	112
Benzophenon . .	50	55	55
Salol	3,8	—	4
Betol	—	—	1

Die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit des Galliums, die bei -80° vielleicht noch gar nicht erreicht war, kann größenordnungsmäßig mit der des Phosphors und des monoklinen Schwefels verglichen werden. Aber auch für diese Elemente fehlen noch die genaueren Angaben. Die mitgeteilten Werte dürften, zumindest beim Schwefel, zu klein sein. — Es entsteht der Eindruck, als ob die Elemente schneller als die Verbindungen zu erstarren vermögen. Die Metalle scheinen, sofern dies schon gefolgert werden darf, zur Erlangung der höchsten Kristallisationsgeschwindigkeiten wesentlich stärkerer Unterkühlungen zu bedürfen. Die spärlichen bisher bekannten Tatsachen genügen indes keineswegs zu einer Verallgemeinerung. Es bedarf zweifellos der Vermehrung des Sonderwissens, um zu einer Vertiefung der Kenntnis dieses Verhaltens der Grundstoffe zu gelangen. Die Charakteristik der Erstarrungskurven scheint aber für alle mit größeren Geschwindigkeiten kristallisierenden Stoffe gleich zu sein.

VI. Dispersion des Galliums

I. Mechanische Zerteilungen

Die grobe Zerkleinerung des Galliums ist bei Raumtemperatur durch Zerschlagen mit dem Hammer, seine Pulverisierung unter festem Kohlendioxyd zu erreichen, da das Metall bei starker Kühlung besonders spröde ist. Letzteren Verfahrens bediente sich auch W. KLEMM¹⁾.

Durch heftiges Schütteln von flüssigem Gallium mit Wasser, Alkoholen, Äthern, Ligroin, Benzol, Anilin oder anderen organischen Flüssigkeiten, z. B. Äthylamin, wie E. S. GILFILLAN und H. E. BENT²⁾ beobachteten, erhält man überaus beständige Metallgrieße aus kleinen Kügelchen, die sich infolge einer eigentümlichen, offenbar durch oberflächliche Oxydation bewirkten Häutchenbildung auf dem Gallium im Gegensatz zum edleren Quecksilber nicht wieder vereinigen. Schon nach einer Minute betragen die Durchmesser der sedimentierten Partikeln nur 0,2—2,0 mm. Sie sinken nach Verdoppelung der Schüttelzeit auf die Hälfte. Nach einer Viertelstunde betragen die Radien der kleinsten mikroskopisch ausgemessenen Kügelchen nur noch etwa $5\ \mu$. Die überstehende milchig graue Trübe enthält ferner wesentlich kleinere Galliumtröpfchen, wohl von der Größenordnung derjenigen in J. NORDLUND's³⁾ Quecksilberemul-

¹⁾ W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **229** (1936), 337.

²⁾ E. S. GILFILLAN u. H. E. BENT, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934), 1661.

³⁾ J. NORDLUND, Dissertation Upsala 1918. Kolloid-Z. **26** (1920), 121.

sionen ($\sim 0,2 \mu$). Das Gallium läßt sich mit reinem Wasser sogar viel leichter emulgieren als Quecksilber. — Die Emulsionen des unedleren Metalls sind sauerstoffempfindlich, so daß bei längerem Einwirken der Luft, die durch das Schütteln in besonders innige Berührung mit dem Gallium kommt, teilweise Oxydation eintritt. — Für die Schüttelversuche diente eine dickwandige, mit eingeschliffenem Stopfen versehene Eprouvete von ungefähr 10 cm^3 Inhalt, die mit etwa 1 g geschmolzenem Gallium und zur Hälfte mit dem Dispersionsmittel gefüllt war. — Die mit einer der genannten Flüssigkeiten benetzten Galliumtröpfchen haften nicht an der Glaswandung, was trocken stets der Fall ist.

Die Bildung von Galliumemulsionen erfolgt nach B. BULL und K. SÖLLNER¹⁾ auch unter der Einwirkung ultraakustischer Schwingungen, die mittels hochfrequenten Wechselstroms zu erzeugen sind, wobei sich das Metall nach vorherigem Schmelzen mit reinem Wasser ebenfalls leichter emulgiert als Quecksilber.

Verreibt man flüssiges Gallium, ähnlich wie Quecksilber, mit Vaseline oder einem zähen Fett, so emulgiert es sich mit dem festen Dispersionsmittel zu einer grauen Salbe. Nach wiederholter Extraktion mit Ligroin, Äther oder dergleichen organischen Lösungsmitteln und Abgießen der Flüssigkeiten hinterbleiben anscheinend ziemlich homogene Aggregate von mattem rosasilbrigem Glanz, die aus winzigen Tröpfchen des unterkühlten Metalles bestehen.

Über eine durch Wechsellpolarisation erreichbare Schaumbildung des Galliums wird in anderem Zusammenhang noch berichtet werden (S. 162).

Die auf die eine oder andere Weise erhaltenen Grieße lassen sich durch Impfung mit einer Spur kristallisierten Galliums zum Erstarren bringen. Dieser Vorgang ist von dem früher schon erwähnten, bekannten eindrucksvollen Farbwechsel begleitet. Die Kristallisation erfolgt, was an den mit Hilfe von Salben bereiteten Grießen besonders auffällig ist, gewöhnlich außerordentlich rasch. Eine aus $\sim 0,1 \text{ g}$ Gallium erhältliche Fläche von einigen Quadratzentimetern erstarrte in wenigen Sekunden. Dies große Ordnungsbestreben der kleinen Tröpfchen entspricht durchaus dem sonstigen üblichen höheren Reaktionsvermögen kleiner Teilchen. — In manchen Fällen war andererseits eine eigenartige Passivierung des Galliums festzustellen, so daß festes und flüssiges Metall trotz der 10° betragenden Unterkühlung nebeneinander bestanden. Dieses Verhalten dürfte durch

¹⁾ B. BULL u. K. SÖLLNER, Kolloid-Z. 60 (1932), 263.

die von mir früher gegebene Deutung¹⁾ ähnlicher Erscheinungen verständlich sein.

Die geschilderten Zerteilungsverfahren sind nicht nur von theoretischem, sondern auch von experimentellem Interesse, da sie eine beliebige Dosierung des Galliums gestatten, die wegen seiner immer noch beachtlichen Kostbarkeit eine besondere Bedeutung erlangen.

2. Elektrothermische Dispersion

a) Die experimentellen Anordnungen

Während die Zerstäubung von hochschmelzenden Metallen durch Erzeugen eines elektrischen Lichtbogens zwischen zwei stabförmigen Elektroden in einem geeigneten Dispersionsmittel leicht vonstatten geht, bereitet die elektrothermische Dispersion von Metallen mit niedrigen Schmelzpunkten große Schwierigkeiten. Bei einigen Vorversuchen mit 1—2 mm starken Drähten aus Blei und Wismut wurde mit Strömen von 1—3 Ampere und 60—220 Volt Spannung wohl die gewünschte Zerstäubung erreicht, aber es ließ sich unter diesen Bedingungen nicht vermeiden, daß die Elektroden kurz nach dem Entfachen des Lichtbogens immer wieder zusammenschmolzen. Deren so wiederholt notwendige Trennung war sehr lästig. — Stäbe aus Gallium schmolzen trotz Kühlungen mit Eis in noch viel größerem Maße, so daß der Zerstäubungseffekt sehr klein blieb. Ein solcher konnte aber jedenfalls vermerkt werden. In destilliertem Wasser war nach dem Zünden des Lichtbogens eine dichte braune Metallwolke zu beobachten.

Die Störung der Dispersion, die durch die hohe Temperatur des Lichtbogens bedingt war, müßte sich, wie gefolgert wurde, dadurch umgehen lassen, daß man die Elektroden in einer Form anwenden würde, die ein ausgedehnteres Schmelzen des Metalles unmöglich machen, indem die Ausbildung eines größeren Lichtbogens vermieden würde. Dies ist nun — wie ein Modellversuch mit Bleikügelchen erwies — in der Weise zu erreichen, daß die üblichen beiden kompakten Elektroden gewissermaßen in zahlreiche kleinere aufgeteilt werden. So gelangt man zu einem Gebilde, das ich als „Schrotelektrode“ bezeichnen möchte. Die Stromzuführung erfolgt durch Bleche aus einem schwer zerstäubbaren oder dem zu dispergierenden Metall selbst, deren eines als mit einer langen Anschlußlasche versehene Tellerelektrode und deren anderes als Röhrelektrode ausgebildet ist, um einen fortwährenden Platzwechsel der kleinen

¹⁾ Vgl. E. EINECKE, Das Gallium, S. 64. Leipzig 1937.

Zwischenelektroden zu bewirken. Die experimentelle Anordnung ist nebenstehend abgebildet (Abb. 12). Unter diesen Bedingungen ist z. B. bei einer angelegten Spannung von 220 Volt und Verwendung

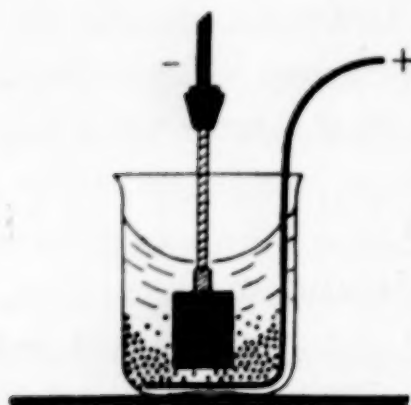


Abb. 12. Elektrolytische Zerstäubung leicht schmelzb. Metalle mittels der „Schrotelektrode“

von $\frac{1}{2}$ kg Bleischrot (Durchmesser = 1,5 mm) und 250 cm^3 Ligroin in einem bedeckten Becherglas von 500 cm^3 Inhalt unter strömendem Stickstoff ein lebhaftes Funkenspiel zu beobachten gewesen, das von einer intensiven Zerstäubung des Bleis begleitet war. Dieses Verfahren, über das ich mir — da in dieser Studie nicht näher auf dasselbe eingegangen werden kann — eine Sonderveröffentlichung vorbehalte, sollte auch zur Zerstäubung des Galliums, zumindest in ausreichend gekühlten Dispersionsmitteln geeignet sein, ja selbst für das im flüssigen Zustand mechanisch dispergierbare Metall angewandt werden dürfen. Allein die erforderlichen größeren Mengen Gallium standen mir nicht zur Verfügung.

Ein anderer gangbarer, aber aus demselben Grunde nicht zugänglicher Weg wäre die Zerstäubung des Galliums zwischen einer ruhenden und einer Tropfelektrode aus dem geschmolzenen Metall gewesen, der wegen dessen Unterkühlbarkeit ohne weiteres bei Raumtemperatur hätte beschritten werden können, ganz so wie es mit Quecksilber möglich ist.

Ich entschloß mich nunmehr, das Gallium in Kapillaren einzufüllen, in der Erwartung, daß es in diesen auch im geschmolzenen Zustand zu zerstäuben sein würde. Die Stromzuführung erfolgte

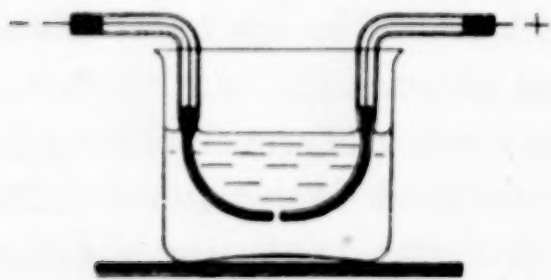


Abb. 13. Elektrodenpaar zur Zerstäubung des Galliums

durch an den erweiterten Enden der Glasröhren eingesiegelte Kupferdrähte. Diese Kapillarelektroden, deren Form aus der Abbildung (Abb. 13) zu ersehen ist, konnten in den von mir konstruierten Metallzerstäuber¹⁾ eingesetzt werden, so daß die Regulierung der Bogenstrecke in der üblichen Weise durch Grob- und Feinschraubung erfolgte. Allein die Zerstäubungseffekte waren auch bei dieser Anordnung mäßig. Wohl brannte der Lichtbogen einige Sekunden; durch die Verdampfung des in die Spitzen der Kapillaren eingedrungenen Wassers wurden aber bald

¹⁾ E. EINECKE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39** (1933), 126.

nach Anlegen der Spannung Kügelchen flüssigen Galliums hinausgeschleudert, was ein Abreißen des Lichtbogens zur Folge hatte. Es war auch unmöglich, ihn durch erneutes Nähern der Elektroden wieder zu erzeugen.

Bessere Erfolge zeitigte endlich die dritte Versuchsanordnung, die in Abb. 14 abgebildet ist. In dieser wurde einer vertikal angeordneten Stabelektrode, deren Einstellung ebenfalls mit Hilfe eines der regulierbaren Elektrodenhalter des erwähnten Zerstäubungsapparates erfolgte, eine plombenartige mit $\sim 2 \text{ cm}^2$ Oberfläche gegenübergestellt. Unter diesen Bedingungen fand eine lebhafte Zerstäubung des Galliums statt; dichte dunkelbraune Wolken stiegen in destilliertem Wasser auf. Der Lichtbogen riß allerdings infolge Schmelzens und Abtropfens des Metalles von der Kapillarelektrode auch bald ab. Um größere Galliumkonzentrationen zu erzielen, muß er wiederholt entfacht werden, was dadurch zu erreichen ist, daß man das untere Kapillarstück abzwickt und die Elektrode bis zur Zündung erneut herunterschraubt. Wegen der dadurch eintretenden ständigen Verkürzung sollte sie wenigstens 20 cm lang sein. Der Durchmesser der Kapillaren betrage 1—2 mm.

Es wurde noch in Erwägung gezogen, an Stelle der Kapillarelektrode einen Stab aus einem möglichst hochschmelzenden und einigermaßen oxydationsbeständigen sowie schwer dispergierbaren Element zu wählen. Das an sich schwer zerstäubende Aluminium eignete sich aber unter den gebräuchlichen Bedingungen der elektrothermischen Kolloidsynthese nicht, da dessen in Flocken auftretendes Oxydhydrat das dispergierte Gallium adsorbierte. Auch Graphitminen waren unbrauchbar, da sich eine stark kohlenstoffhaltige Suspension bildete, deren Filtrat ebenfalls galliumfrei war. Von weiteren Versuchen in dieser Hinsicht wurde Abstand genommen und die oben beschriebene Zerstäubungsanordnung als die vorläufig beste angesehen.

b) Die Herstellung, Analyse und Eigenschaften der Galliumemulsoide

Mit destilliertem Wasser als Dispersionsflüssigkeit wurden nur dunkelbraune Emulsionen erhalten, aus denen sich mittels einer



Abb. 14. Verbesserte Versuchsanordnung zur Zerstäubung des Galliums

Handzentrifuge braune Flocken absetzen ließen. Ein Papierfilter hielt sämtliches zerstäubtes Metall zurück. — Verwendet man hingegen eine eiskalte verdünnte ($1\frac{1}{2}\%$ ige) Lösung von Gummi arabicum, so bildet sich statt dessen ein von dem groben Sediment abfiltrierbares Emulsoid. Das geschützte Sol ist in Auf- und Durchsicht rein braun. Es ist sehr beständig. Selbst auf Zusatz von 0,5 g Kaliumsulfat zu 25 cm³ der Kolloidlösung findet keine Flockung statt.

Die auf solche Weise erhaltenen geschützten Sole enthielten 10—16 mg Gallium je 100 cm³. Es wurde nach der Überführung in die ionisierte Form durch Erwärmen der angesäuerten Lösung wie üblich mit Kupferron oder Tannin¹⁾ gefällt und als Oxyd aus-

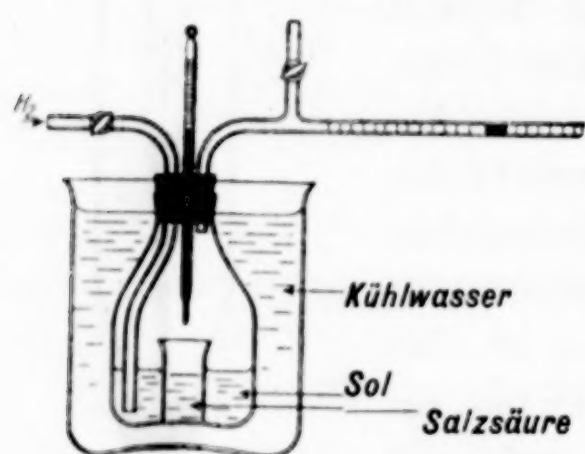


Abb. 15. Dilatometrische Bestimmung des Metallgehalts von Gallium-Dispersoiden

gewogen. Durch jodometrische Titrationen mit n/50-Lösungen nach einem am kolloiden Silber früher studierten Verfahren²⁾, das sich auch auf das Gallium anwenden ließ, wurden Metallgehalte der Sole von $> 50\%$ ermittelt. Zum Teil wurde die Oxydation des Galliums auch mit Chlorwasser bekannten Gehalts durchgeführt und wie üblich jodometrisch zurücktitriert. — Die durch Messen der infolge Einwirkung von Salz-

säure erhaltenen Wasserstoffvolumina, die mittels eines Mikro-eudiometers oder, wie es die Zeichnung (Abb. 15) erläutert, dilatometrisch bestimmt wurden, waren dem umgesetzten Jod äquivalent. Um Lösungsverluste, insbesondere Adsorptionen an das Schutzkolloid, auszuschalten, wurden die Sole vorher mit gereinigtem Wasserstoff gesättigt. Einige Analysen sind in der Tabelle 10 zusammengestellt.

Mit dem hochgespannten Wechselstrom eines Induktoriums (~ 10000 Volt) konnten nur gröbere, ebenfalls oxydhaltige, wäßrige Suspensionen des Galliums erzeugt werden. Das Metall blieb wegen des sehr kleinen Stromes gewöhnlich auch in der Kapillarelektrode fest, deren Glashülle stückchenweise abgesprengt wurde. Bei der Zerstäubung sind weißlich-braune Wolken zu beobachten, die sich im Wasser verteilen; vor allem dann in stärkerem Maße, wenn sich infolge Vergrößerung des Elektrodenabstandes die Entladung über

¹⁾ Vgl. E. EINECKE, Z. analyt. Chem. **93** (1933), 109.

²⁾ E. EINECKE, Z. analyt. Chem. **89** (1932), 90.

eine größere Fläche des Galliumtellers erstreckt, wobei ein von der gegenüberstehenden Metallspitze ausgehendes blauviolett Leuchten zu beobachten ist.

Die in der Aufsicht weiß bis grau, in der Durchsicht milchig braun aussehenden Suspensionen enthielten bis zu 36 mg Gallium je 100 cm³; davon, wie Messungen des durch Einwirkung von Salzsäure auf die durch Zentrifugieren gewonnenen Sedimente entwickelten Wasserstoffs ergaben, bis zu 50% freies Metall. — Von ähnlicher Beschaffenheit wie die wäßrigen waren die ätherischen Suspensionen, die sich trotz kleinerer Galliumgehalte nur durch eine noch geringere Beständigkeit unterschieden. Es enthielten 100 cm³ derselben nur 12–15 mg des zerstäubten Metalls. — Mit Chloroform als Dispersionsmittel konnten schon nach einigen Minuten in Auf- und Durchsicht völlig klare, braune, allerdings — wie eine Untersuchung des Eindampfrückstandes ergab — infolge teilweiser Zersetzung des organischen Mittels kohlenstoffhaltige Sole erhalten werden, die bis zu 20 mg Gallium je 100 cm³ enthielten. In der folgenden Tabelle 10 findet sich je ein Beispiel der Analyse der durch Hochspannungszerstäubung erhaltenen Suspensionen bzw. Dispersoide.

Tabelle 10
Galliumgehalte einiger Dispersoide und Suspensionen (100 cm³)

Dispersions- mittel	Ga gesamt mg	Ga Metall mg	Ga Oxyd mg	Ga Metall %	Farbe	
					Aufsicht	Durch- sicht
a) Zerstäubungen mit Niedrigspannung (~ 200 Volt)						
0,5%ige wäßrige	14,4	7,6	6,8	53	braun	braun
Lösung von	15,6	5,6	10,0	36	braun	braun
gummiarabicum	9,6	4,0	5,6	42	braun	braun
b) Zerstäubungen mit Hochspannung (~ 10000 Volt						
Wasser	36,0	18,4	17,6	50	grau	grau
Äther	13,2	—	—	—	grau	braun
Chloroform . .	19,2	—	—	—	braun	braun

Die jodometrischen Bestimmungen des Galliums dürften als Mindestwerte anzusehen sein, da während der Filtrationen schon eine teilweise Oxydation eingetreten sein konnte und mit einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit der durch Koagulation größer werdenden Teilchen zu rechnen war.

Es wurde auch versucht, die Hochspannungszerstäubung mit Galliumstäben durchzuführen. Diese wurden durch Einsaugen des geschmolzenen Metalls in paraffinierte dünnwandige Glasröhrchen und

vorsichtiges Zerschlagen derselben mit einem kleinen Holzhammer hergestellt. Es war in diesen Fällen notwendig, die Stabelektrode, deren Durchmesser 1,5 mm betrug, mit der Spitze mindestens auf 1 mm Nähe an die Flächenelektrode heranzubringen, um überhaupt eine Entladung zu ermöglichen. Nach einigen Minuten vergrößerte sich der Abstand infolge Schmelzens des Metalls auf ~ 5 mm, wobei die Entladungen schließlich aufhörten. Es schmolzen weitere Stückchen ab, die zwischen beiden Elektroden hin und her pendelten, wobei ein lebhaftes Funkenspiel stattfand. Nach der geringen Zerstäubung wurde eine milchige Suspension erhalten, im Aussehen ganz ähnlich der mit einer Kapillarelektrode erhaltenen.

Das kolloide Gallium ist in der Kälte merkwürdig beständig. Die Reaktionsträgheit des verhältnismäßig unedlen, durch oberflächliche Oxydation aber leicht passivierten (geschützten) Metalles tritt selbst in dieser feinen Zerteilung deutlich in Erscheinung. Verdünnte (0,02 n-)Lösungen von Chlor und Jod wirkten überraschenderweise so langsam ein, daß der vollständige Umsatz — offenbar wegen der Diffusionsschwierigkeiten — mehrere Stunden erforderte. Ebenso wenig erfolgte beim Ansäuern sofortige Lösung. — Anders ist das Verhalten hingegen in der Wärme. Das dispergierte Gallium oxydiert sich dann leicht, was an dem Verschwinden der braunen Farbe und dem Weißwerden der Sole durch Bildung von III-Oxyd zu erkennen ist. Dieses Verhalten dürfte durch die Sprengungen der Oberflächenhäute der Galliumkügelchen zu erklären sein, die in der Kälte so widerstandsfähig sind.

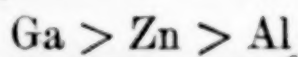
Unter der Einwirkung einer Spannung von 220 Volt konnte in einem U-Rohr die Wanderung des kolloiden Galliums an die Anode beobachtet werden, woraus auf seine negative Ladung, die auch sonst kolloiden Metallen im allgemeinen eigen ist, geschlossen werden durfte, und die mit seiner überwiegend metallischen Natur in Einklang ist. Das oxydreichere kolloide Zink ist hingegen positiv geladen, was seine von W. ENGELHARDT¹⁾ verfolgte Kataphorese bewies.

Die geschilderten Versuche erwiesen die Gangbarkeit der elektrothermischen Kolloidsynthese des Galliums. Die Zerstäubungsfähigkeit des Zinks war früher schon festgestellt worden¹⁾. Suspensoide des Aluminiums sind nach THE SVEDBERG²⁾ im Gegensatz zu Zink und Gallium nur in organischen Flüssigkeiten erhältlich. Mit Indium und Germanium sind noch keine Vergleiche möglich. Es darf aber erwartet

¹⁾ W. ENGELHARDT, Kolloid-Z. **41** (1927), 234.

²⁾ THE SVEDBERG, Z. physik. Chem. **40** (1902), 201.

werden, daß diese beiden Elemente entsprechend ihren Stellungen im Periodischen System sich noch leichter als das Gallium dispergieren lassen. Vergleicht man die Empfindlichkeiten der elektrothermisch zerstäubbaren Metalle um Gallium, die bisher untersucht worden sind, gegenüber Sauerstoff, so muß man deren abnehmende Beständigkeit gemäß der fallenden Reihe



feststellen. Diese entspricht aber, wie zu erwarten war, dem Gefälle der elektrolytischen Potentiale dieser Metalle.

VII. Das anodische Verhalten des Galliums

1. Die Versuchsanordnung

Im Hinblick auf eine mögliche Eignung des Galliums als Gleichrichter von Wechselstrom, die nach seiner großen chemischen Ähnlichkeit mit Aluminium erwartet werden durfte, wurden zunächst die oberflächlichen Veränderungen des Galliums bei anodischer Polarisation in verschiedenen Elektrolyten studiert. Dafür bediente ich mich folgender Versuchsanordnung (Abb. 16). Das Gallium wurde in der nebenstehend abgebildeten H-förmigen Zelle an der bezeichneten Stelle durch Eintauchen des Gefäßes in warmes Wasser unter verdünnter Salzsäure zur Schmelze gebracht und durch Kühlung mit Eis wieder zur Kristallisation, so daß der zweckmäßig galgenförmige Platinkontakt für die Stromzuführung mit dem Gallium fest vereinigt war. Sowohl die Anode als auch die Kathode, die aus einem dicken Platindraht bestand, waren mit umgestülpten Trichtern bedeckt, so daß die während der Elektrolyse entwickelten Gase Sauerstoff und Wasserstoff voneinander getrennt waren. Der Elektrolyseur hatte eine Höhe von 20 cm. Die Durchmesser der zylindrischen, durch ein horizontales Rohr verbundenen Gefäße betrugen 2,0 bzw. 4,0 cm, während die verjüngte Stelle des Anodenraumes nur 1,5 cm breit war. Diese Volumenverkleinerung war wegen der für diese Untersuchung nur zur Verfügung stehenden geringen Menge Gallium (8 g) notwendig.

Die anodische Polarisation wurde in neutralen, alkalischen und sauren Mitteln durchgeführt, und zwar in mit Kohlendioxyd gesättigter Natriumbicarbonatlösung, sowie in Natronlauge und Schwefel-

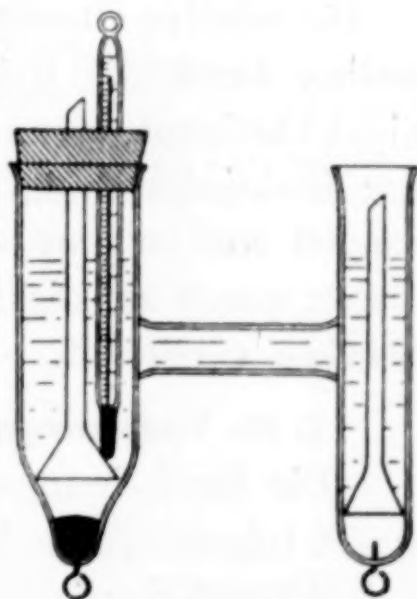


Abb. 16.
Zelle zur anodischen
Polarisation des Galliums

säure verschiedener Konzentrationen. Die Versuchstemperatur betrug anfänglich 19—20° C; sie stieg während der Elektrolysen um einige Grad, auf 22—23° C. — Vor jeder Messungsreihe wurde das Gallium durch Schütteln mit warmer verdünnter Salzsäure, also im geschmolzenen Zustand gereinigt, bis seine Oberfläche vollkommen blank war. Nach gründlichem Waschen mit destilliertem Wasser wurde es eingefüllt und in der beschriebenen Weise verfestigt. Gewöhnlich wurde das Gallium alsdann in dem jeweiligen Elektrolyten zunächst eine Stunde lang kathodisch polarisiert, ehe durch Stromwendung zur anodischen Formierung geschritten wurde. Die Gleichspannung einer Akkumulatorenbatterie wurde durch Potentiometerregulierung so eingestellt (6—20 Volt), daß der anfängliche Strom 60—70 mAmp. betrug. — Die zeitliche Widerstandsänderung, die durch die oberflächliche Oxydation des Galliums bedingt wurde, konnte durch Messen des Stromes mit einem empfindlichen Amperemeter, das 1 mAmp. noch zu schätzen gestattete, verfolgt werden. Die Elektrolytwiderstände wurden nicht besonders bestimmt, da sie als nahezu konstante additive Glieder keinen Einfluß auf die Verläufe der Strom-Zeitkurven hatten. — Die relative Oberfläche der Galliumelektrode betrug 1,8 cm². Das wahre, durch die Kristallflächen bestimmte wirksame Areal wurde nicht bestimmt, besonders deswegen nicht, weil es infolge der während der Elektrolysen eintretenden Aufrauung und Mohrbildung Änderungen von außerordentlich viel größerem Ausmaße unterlegen war. Daher wurde auf die Angabe der Dichten der Ströme zugunsten ihrer Stärken verzichtet.

2. Die Veränderungen des Metalles bei der elektrochemischen Oxydation

Die Erscheinungen bei der anodischen Polarisation des Galliums waren folgende. Das Metall lief nach Stromschluß alsbald in normalen Interferenzfarbenfolgen an und färbte sich schließlich vorwiegend blaugrau, während einzelne Gebiete dunkelbraun wurden. Die an sich schon unbedeutende Sauerstoffentwicklung kam im allgemeinen recht früh zum Stillstand. Die Nutzeffekte der anodischen Oxydationen betrugen bis zu 100%. Nach mehrstündigen Elektrolysen war die Oberfläche des Galliums stark aufgeraut und mehr oder weniger vollständig mit einem braunen bis schwarzen Metallmohr bedeckt. Außerdem waren weiße derbe Flocken von Oxyd zu beobachten, die sich aus den von der Galliumelektrode abgestoßenen Schichten gebildet zu haben schienen. Ihr teilweises Inlösengehen konnte mittels Kaliumhexacyanoferrats in stark salzsaurer Lösung analytisch nachgewiesen werden.

3. Die Messungen

a) Das Verhalten des Galliums in alkalischen Lösungen

Die graphischen Darstellungen (Abb. 17—19) der Einzelmessungen zeigen folgendes. Das in den angewandten Elektrolyten allgemein zu beobachtende Absinken

der Stromstärke, das bei größeren Amperezahlen infolge thermisch bedingter Zerreißungen des Oxydfilms von Wiederanstiegen unterbrochen werden kann, ist in den alkalischen Lösungen besonders auffällig.

Schon nach einer nur etwa 20 Minuten währenden Polarisation wurden in 0,1 n-Natronlauge bloß noch 2 mA gemessen, was einer Leitfähigkeitsabnahme von 97% entspricht, während dieser Wert in der gesättigten Natriumbicarbonatlösung erst nach 2½ Stunden erreicht wird. Das Verhalten des Galliums in der Natronlauge ist insofern bemerkenswert, als dort die Möglichkeit zur Bildung löslicher Gallate in besonderem

Maße gegeben ist und infolge der Auflösung des anodisch gebildeten Galliumoxyds eine fortgesetzte Reinigung der Galliumoberfläche also die Folge sein sollte. Offenbar liegt aber das elektrolytisch erzeugte Produkt schon unmittelbar nach dem Entstehen in einer weitgehend „gealterten“ Form vor, die nicht mehr bzw. nur noch schwer löslich ist.

— In konzentrierteren alkalischen Lösungen erfolgt die Oxydation des

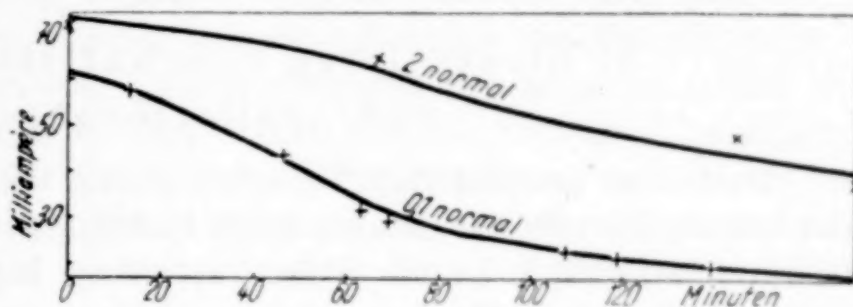


Abb. 17. Zeitlicher Verlauf der Leitfähigkeit des Galliums bei anodischer Polarisation in Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen

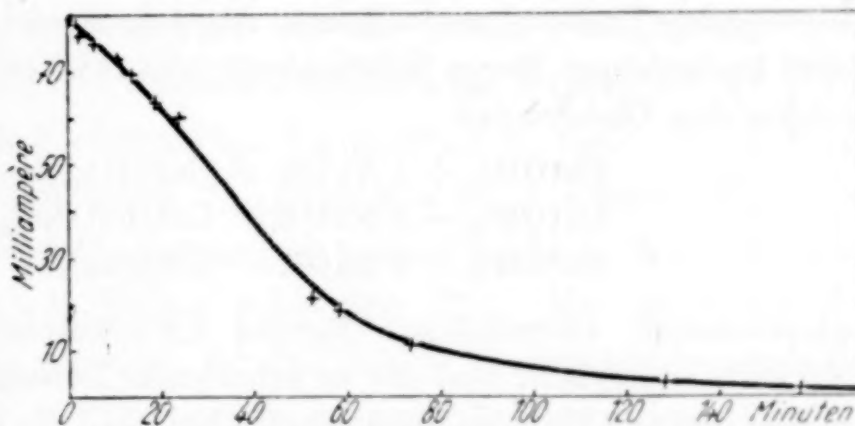


Abb. 18. Zeitlicher Verlauf der Leitfähigkeit des Galliums bei anodischer Polarisation in gesättigter NaHCO_3 -Lösung

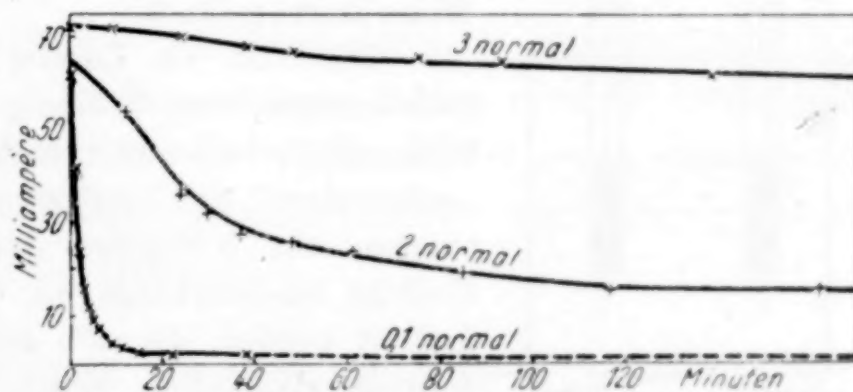
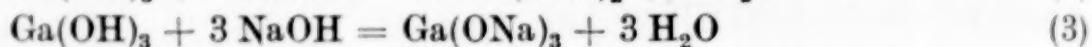
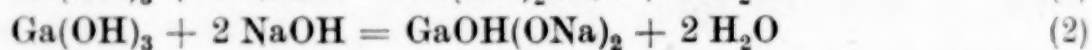
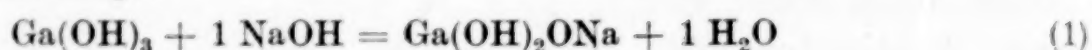


Abb. 19. Zeitlicher Verlauf der Leitfähigkeit des Galliums bei anodischer Polarisation in Natronlauge verschiedener Konzentrationen

Galliums unter Ausbildung einer widerstandserhöhenden Schicht erwartungsgemäß langsamer. Aber es überrascht, daß selbst in 3 n-Natronlauge eine solcher Effekt noch eintritt, der erst bei 5–10-fachen Normalitäten nicht mehr festzustellen war.

b) Elektrolysen von Natriumaluminat und -gallatlösungen

Nach dem geschilderten Verhalten durfte umgekehrt mit der anodischen Abscheidung des seltenen Metalles durch Elektrolyse von Gallatlösungen gerechnet werden. Tatsächlich konnte diese Vermutung bestätigt werden. Es wurden 0,454 g Gallium in heißer konzentrierter Salpetersäure gelöst. Nach Zusatz von Schwefelsäure wurde bis zum Auftreten des Trioxydnebels eingedampft und das Konzentrat nach dem Erkalten in destilliertes Wasser gegeben. Von der auf 100 cm³ verdünnten Lösung wurden je 25 cm³ mit 0,1 n-Natronlauge bis zur eben auftretenden Trübung neutralisiert. Alsdann wurde das Gallium mit der berechneten äquivalenten Menge Natriumhydroxyd (48,9 cm³ 0,1 n-Lösung) gefällt. Nun wurden den Gleichungen



entsprechende, überschüssige Mengen 0,1 n-Natronlauge (16,3 bzw. 32,6 bzw. 48,9 cm³) zugegeben, und die so erhaltenen Lösungen elektrolysiert. Die Temperatur betrug 18° C, die Spannung 10 Volt und die Stromstärke 40–100 mAmp.

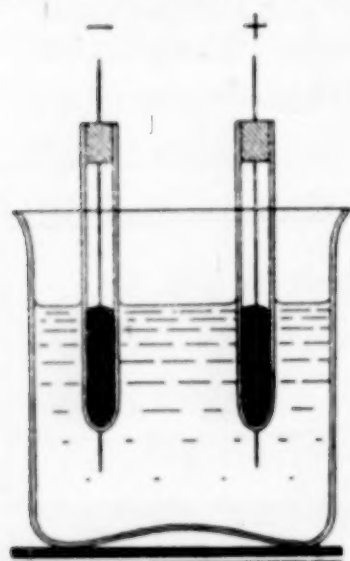


Abb. 20. Elektrolyse von Natriumgallatlösungen

Zur Erzielung einer möglichst großen Stromdichte wurden die Elektrolysen zwischen zwei Spitzenelektroden aus Platin in der aus der Abbildung (Abb. 20) ersichtlichen Weise durchgeführt.

Während die Lösung des „primären“¹⁾ Natriumgallats wegen ihrer Trübung keine einwandfreie Beobachtung gestattete, konnten in den völlig klaren Systemen des „sekundären“ und „tertiären“ Natriumgallats schon nach einigen, nur 5 Minuten dauernden Elektrolysen weiße flockige Niederschläge an der Anode zweifelsfrei festgestellt werden, die sich beim Schütteln in dem konzentrierten alkalischen Milieu wieder auflösten. Mit zunehmend stärkerem Strom erfolgte die Abscheidung des Gallium III-oxydhydrats entsprechend rascher. Sie war auch ferner zu beobachten, wenn das Verhältnis $\text{Ga}(\text{OH})_3 : \text{NaOH} = 1 : 4$ bzw. $1 : 5$ bzw. $1 : 6$ betrug und erreichte mit dem Quotienten $1 : 7$ offensichtlich die Grenze; denn bei noch höheren Alkaligehalten war keine Veränderung mehr im Anolyten erkennbar.

¹⁾ Mit den Bezeichnungen „primär“, „sekundär“ und „tertiär“ sollen nur die stöchiometrischen Verhältniszahlen $\text{Ga}(\text{OH})_3 : \text{NaOH}$ ausgedrückt werden. Wegen des Aufbaues der Gallate sei auf das einschlägige Kapitel in E. EINECKE, Das Gallium, Leipzig 1937, S. 90, verwiesen.

Vergleichsweise wurde das Verhalten von entsprechend bereiteten Aluminatlösungen unter denselben Bedingungen studiert. Eine sofortige Klärung der Lösung wurde in diesem Falle erst mit dem molaren Verhältnis $\text{Al}(\text{OH})_3 : \text{NaOH} = 1 : 6$ erreicht, was auf eine außerordentlich viel geringere Lösungsgeschwindigkeit des frisch gefällten Oxydhydrates des Aluminiums gegenüber dem des Galliums schließen ließ, das durch einen saureren Charakter ausgezeichnet ist. Das Aluminiumoxydhydrat schied sich auch in gänzlich anderer — faseriger und büschelförmiger — Struktur ab. Seine elektrolytische Fällung hörte erst auf, wenn das molare Verhältnis $\text{Al}(\text{OH})_3 : \text{NaOH} = 1 : 9$ erreicht worden war. — Sonstige Eigenschaften des erwiesenermaßen anodisch darstellbaren Oxydhydrats des Aluminiums und Galliums bedürfen einer besonderen Untersuchung, die den Nachweis einer großen Unterschiedlichkeit im Reaktionsvermögen dieser analogen Verbindungen erwarten läßt.

c) Elektrolytische Oxydation des Galliums in sauren Lösungen

Die Abnahme der Leitfähigkeit des in saurer Lösung anodisch polarisierten Galliums ist, wie vorauszusehen war, wesentlich geringer als die des in alkalischem Elektrolyten formierten Metalls. Sie beträgt in 0,1 n-Schwefelsäure aber nach $2\frac{1}{2}$ Stunden doch schon 66%, was ebenfalls auf eine begrenzte Lösungsgeschwindigkeit des anodisch gebildeten Oxyds in diesem Mittel schließen läßt. Mit zunehmender Konzentration der Säure werden die zeitlichen Widerstandsvergrößerungen immer geringer. — Von nicht zu unterschätzendem Einfluß ist auch die Natur des Anions, was der Versuch in der nahezu neutralen Natriumbicarbonatlösung lehrt.

Die Reproduzierbarkeit der Strom-Zeitkurven ist mangelhaft. Durch eigenwillige Vorgänge, wie insbesondere Passivitätserscheinungen und verschiedenartige Konvektionsströme, wird die Ausbildung der Oxydschichten beeinflusst. Die Schaubilder, von denen nur einige herausgegriffen wurden, charakterisieren aber die typischen Verläufe der Widerstandsänderungen.

VIII. Anodische Formierungen des Galliums, Indiums und Thalliums

I. Wahl der Stromdichte

Bei der anodischen Polarisation des Galliums bilden sich, wie eben berichtet wurde, Oxydschichten aus, die entsprechend der Zunahme ihrer Dicke Grenzwerten zustrebende, ständig wachsende Widerstände verursachen, deren Anstiege bei bestimmter Temperatur von der Natur und Konzentration des Elektrolyten abhängig sind. Um den anfänglichen Strom aufrecht zu erhalten, bedarf es daher fortwährender Spannungserhöhungen. Da das anodisch entstehende Oxyd eine gewisse Löslichkeit hat, deren zeitliche und absolute

Größe von Fall zu Fall verschieden ist, muß die Stromdichte einen Mindestwert überschreiten, um — über die Ergänzung der Lösungsverluste hinaus — die Entwicklung der Deckschicht überhaupt zu ermöglichen. Unterhalb dieses Minimums ist eine Formierung des Metalles ausgeschlossen. Es zeigte sich nun, daß eine Stromdichte von 2 mA/cm² wenigstens im allgemeinen genügte, um Leitfähigkeitsabnahmen zu verursachen. Für die im folgenden behandelten Formierungen wurde gewöhnlich der 2½ fache Wert gewählt (5 mA/cm²), um die anodischen Veränderungen in kürzeren Zeiten zu erreichen. Diese Stromdichte war auch für die zu Vergleichen herangeholten Metalle Zink, Aluminium, Indium und Thallium geeignet.

Als Elektrolyte eigneten sich vorzüglich die Alkalisalze solcher Säuren, die mit dem Gallium schwer lösliche basische Salze zu bilden vermögen, also Borate, Carbonate, Phosphate, Arsenate, Sulfate usw.

2. Allgemeiner Verlauf der Formierung

Die graphische Darstellung der zur Aufrechterhaltung eines bestimmten Stromes erforderlichen Spannungen in Abhängigkeit von der Zeit ergibt für sperrfähige Anoden charakteristische Diagramme, wenn ein sich normal verhaltendes Metall wie Platin als Kathode dient. Die all-

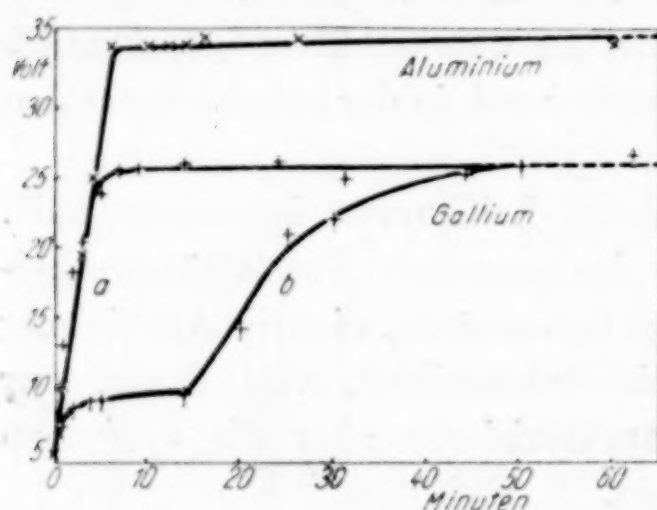


Abb. 21. Zeitliche Änderung d. Sperrfähigkeit des Aluminiums u. Galliums in 0,1 n-Na₂SO₄-Lösung bei konst. Stromdichte (5 mA/cm²); $t \sim 0^\circ \text{C}$

gemeinen Gesetzmäßigkeiten dieser Vorgänge sind in den grundlegenden Untersuchungen von GÜNTHERSCHULZE¹⁾ besonders am Tantal, dessen Verhältnisse einfach und übersichtlich sind, eingehend studiert worden. Unter allen bisher geprüften Metallen erwies es sich allein als vollkommen. Die nächstbeste Sperrfähigkeit zeichnet das Aluminium aus. Es interessierte darum besonders

noch das Verhalten des diesem in mancher Hinsicht ähnlichen Galliums, dessen sonach nicht ausgeschlossene Formierungsmöglichkeit bisher unerforscht war, ebensowenig wie diejenige der anderen Metalle der dritten Nebengruppe des Periodischen Systems der Elemente, deren Sperrfähigkeiten allerdings als diejenigen von zwischen Cadmium

¹⁾ A. GÜNTHERSCHULZE, Elektrische Gleichrichter und Ventile. Berlin 1929 S. 93ff.

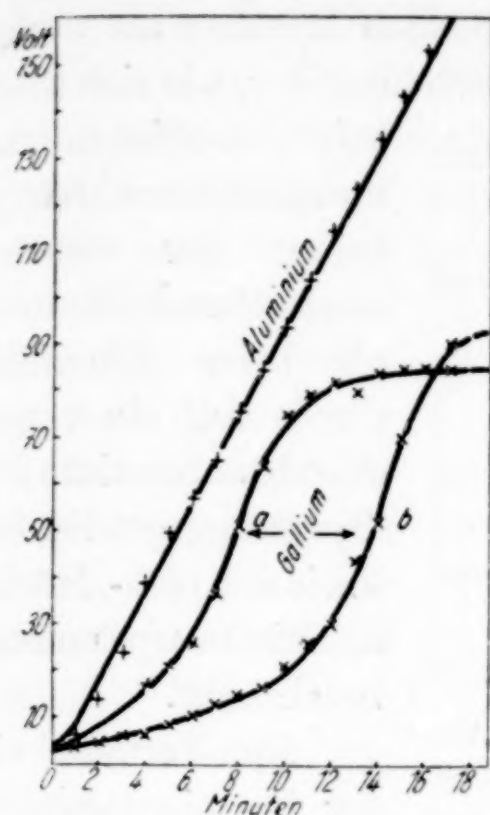


Abb. 22. Zeitlicher Verlauf der Sperrfähigkeit d. Aluminiums u. Galliums in gesättigt. CO_2 -haltig. NaHCO_3 -Lösung bei konst. Stromdichte (5 mA/cm^2). Temp. $\sim 0^\circ \text{C}$

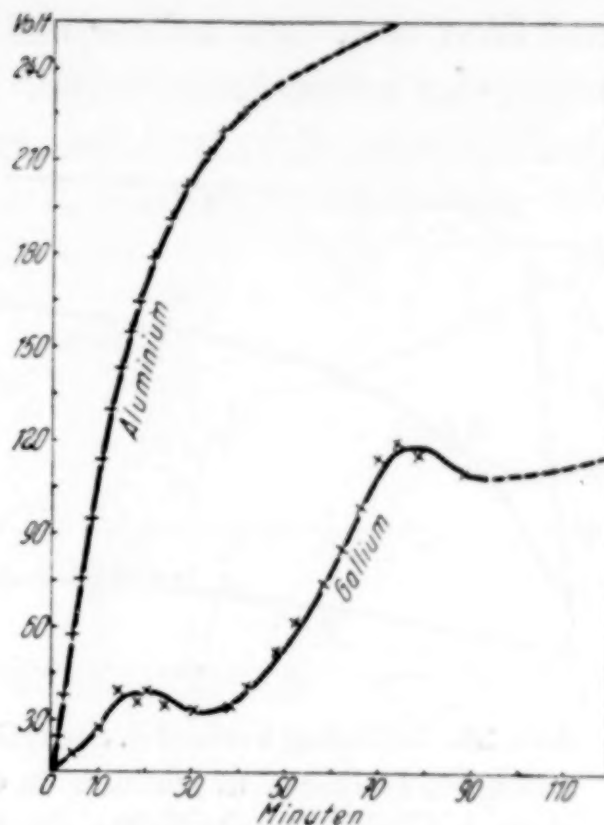


Abb. 23. Zeitlicher Verlauf der Sperrfähigkeit des Aluminiums und Galliums in $0,2 \text{ n-Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösung bei konst. Stromdichte (5 mA/cm^2). Temp. $\sim 0^\circ \text{C}$

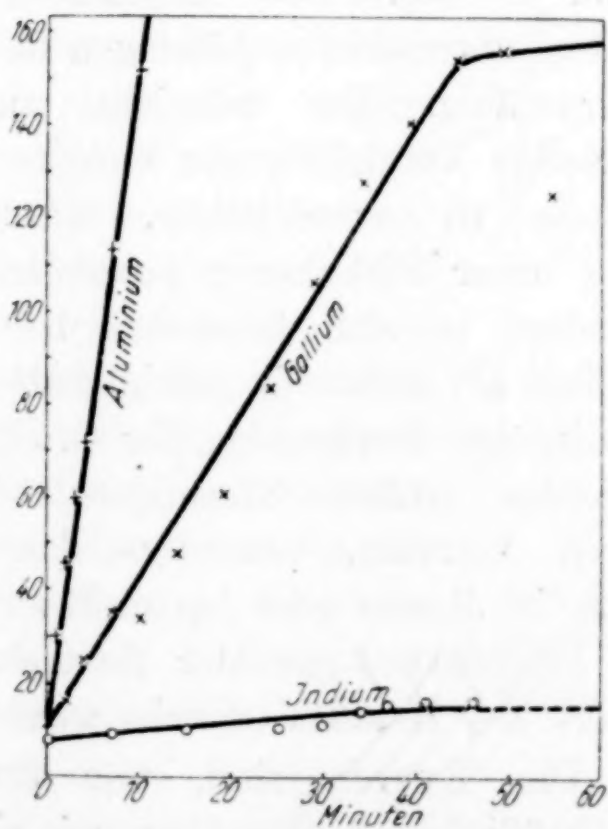


Abb. 24. Zeitliche Änderung der Sperrfähigkeit des Aluminiums, Galliums und Indiums in $0,1 \text{ mol. Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Lösung bei konst. Stromdichte (5 mA/cm^2). Temp. $\sim 0^\circ \text{C}$

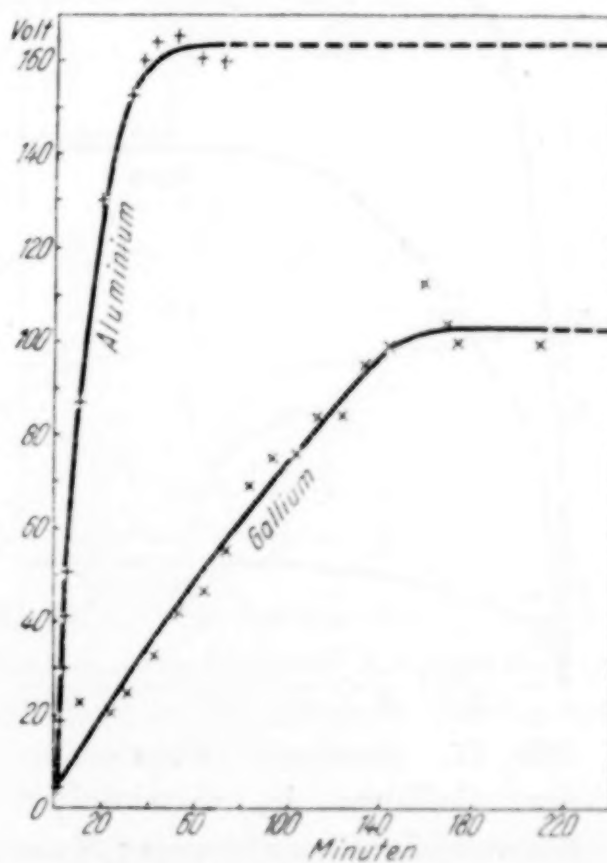


Abb. 25. Zeitlicher Verlauf der Sperrfähigkeit des Aluminiums und Galliums in $0,1 \text{ mol.-H}_3\text{PO}_4$ konst. Stromdichte (5 mA/cm^2). Temp. $\sim 0^\circ \text{C}$

und Zinn bzw. Quecksilber und Blei stehenden Metallen als weniger ausgeprägt anzunehmen waren. Die Untersuchung der, wie sich zeigte,

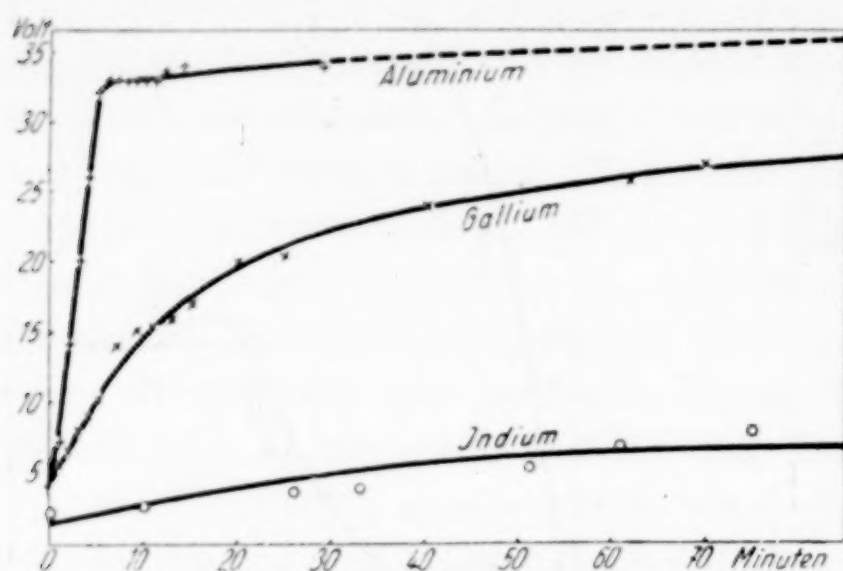


Abb. 26. Zeitlicher Verlauf d. Sperrfähigkeit d. Aluminiums, Galliums u. Indiums in 0,1 n-Schwefelsäure bei konst. Stromdichte (5 mA/cm^2); $t \sim 0^\circ \text{C}$

beim Gallium noch komplexeren Abhängigkeiten der einzelnen anodischen Änderungen als beim Aluminium wurde auf ein vergleichendes Studium der Spannungsgradienten, sowie d. Knick-, Höchst- u. Mindestspannungen beschränkt.

Die Verläufe einiger Formierungen des Aluminiums, Galliums

und Indiums in alkalischen, neutralen und sauren Elektrolyten verschiedenster Konzentration sind in den Schaubildern, auf deren einzel-

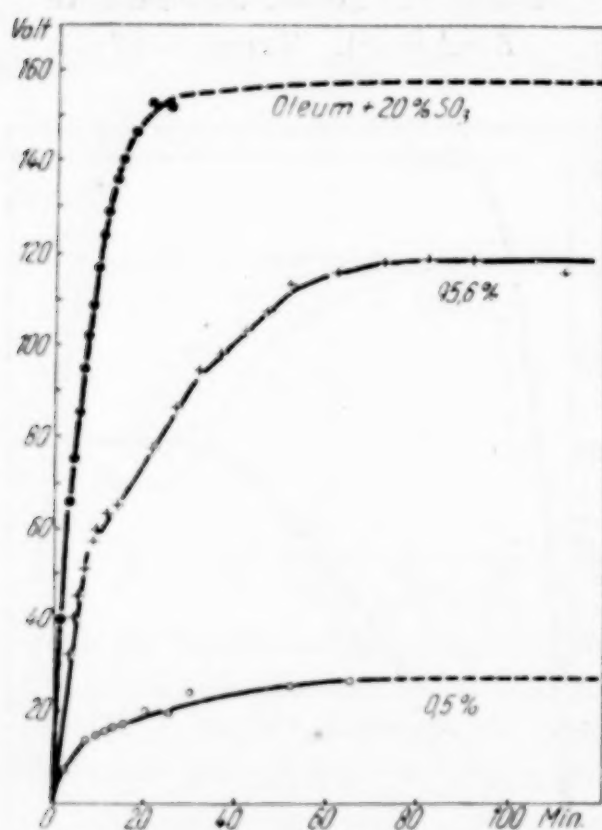


Abb. 27. Anodische Formierung des Galliums in eisgekühlter Schwefelsäure verschiedener Konzentration mit konst. Stromdichte ($J_d = 5 \text{ mA/cm}^2$)

weise Besprechung verzichtet werden kann, graphisch dargestellt (Abb. 21—35). Das Thallium ist in den untersuchten Lösungen fast sperrunfähig. Um möglichst zuverlässige Vergleiche der einzelnen Metalle zu ermöglichen, wurde stets unter Eiskühlung polarisiert, nachdem es sich besonders beim Gallium als nachteilig gezeigt hatte, daß infolge Erwärmung der Grenzschichten größere Störungen auftreten konnten, besonders dann, wenn in diesem oder jenem Bezirk der Oberfläche gar der Schmelzpunkt des Metalles erreicht wurde.

Die Kurven sind, von Unregelmäßigkeiten abgesehen, wie sie beispielsweise die Diagramme 21 bis 23 zeigen, im allgemeinen durch

eine typische Charakteristik ausgezeichnet. Ihre Reproduzierbarkeit ist, wie zu ersehen, in einigen Fällen nur beschränkt möglich.

3. Die Merkmale der Formierungskurven

a) Die linearen Spannungsanstiege

Die linearen Spannungsanstiege erfolgen mit verschiedenen Gradienten (V), deren gewöhnlich drei, bisweilen auch vier festzustellen sind, die in ihrer zeitlichen Reihenfolge mit a , b , c und d bezeichnet seien. Es muß danach angenommen werden, daß sich mehrere, in ihren Eigenschaften unterscheidende Schichten, die — der Untersuchung unzugänglich — aus gasförmigem Sauerstoff und Oxyden bestehen dürften, nacheinander ausbilden und sich insbesondere durch ihre spezifischen Widerstände auszeichnen. — Der am stärksten ausgeprägte Gradient V_a ist durch die Art des Elektrolyten bestimmt und für jedes der untersuchten Metalle anders (Tabelle 11). Die Spannungsanstiege nehmen im allgemeinen in der Reihenfolge $\text{Al} > \text{Ga} > \text{In}$ ab. In Essigsäure verschiedener Konzentrationen vertauschen die ersteren beiden Metalle indes ihre Plätze. Die Mittelwerte der Gradienten verhalten sich in diesem Falle $V_{a\text{Al}} : V_{a\text{Ga}} = 1 : 5$. — In 35%iger Phosphorsäure konnte sowohl beim Aluminium als auch beim Gallium ein mit der Stromdichte von 5 bzw. 10–30 mA/cm² fast linearer Anstieg der anfänglichen Spannungszunahmen fest-

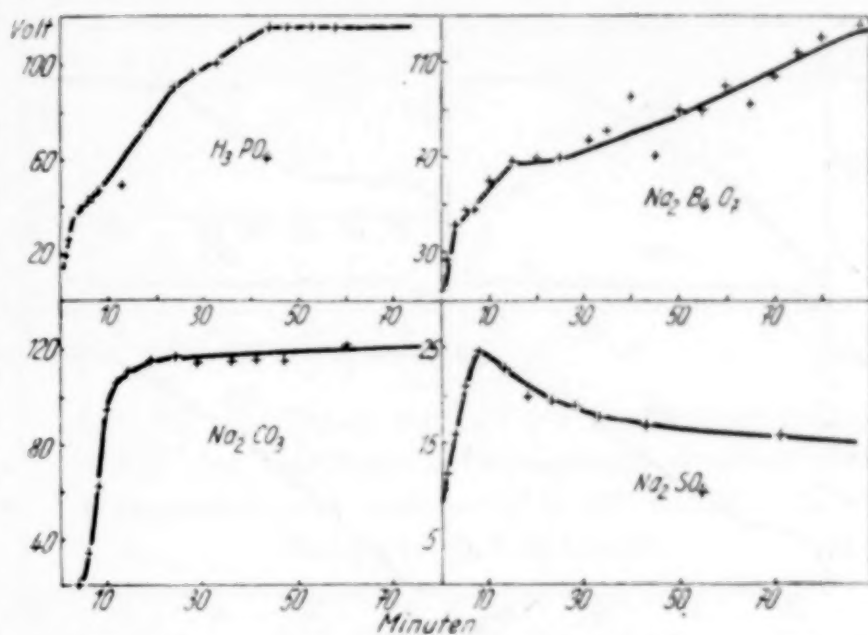


Abb. 28. Anodische Polarisation des Galliums in 0,04 n-Lösungen verschiedener Elektrolyte unter Eiskühlung mit konst. Stromdichte ($J_d = 4 \text{ mA/cm}^2$)

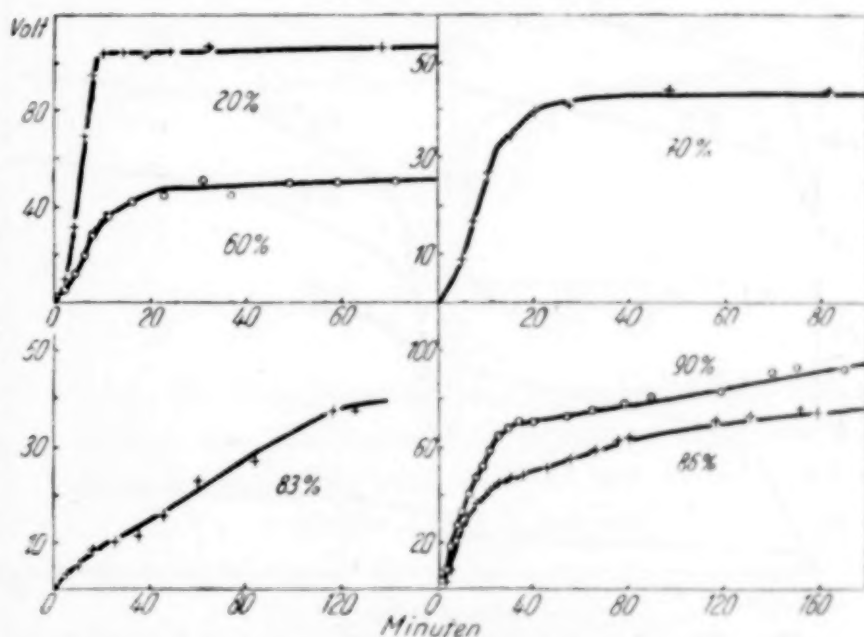


Abb. 29. Anodische Polarisation des Aluminiums in Phosphorsäure verschiedener Konzentrationen unter Eiskühlung bei konstanter Stromdichte ($J_d = 5 \text{ mA}$)

die ersteren beiden Metalle indes ihre Plätze. Die Mittelwerte der Gradienten verhalten sich in diesem Falle $V_{a\text{Al}} : V_{a\text{Ga}} = 1 : 5$. — In 35%iger Phosphorsäure konnte sowohl beim Aluminium als auch beim Gallium ein mit der Stromdichte von 5 bzw. 10–30 mA/cm² fast linearer Anstieg der anfänglichen Spannungszunahmen fest-

gestellt werden. Dieses Verhalten ist dem des Tantals entgegengesetzt. Bei höheren Stromdichten (30—100 mA/cm²) nimmt der erste Gradient wieder ab (Abb. 36). — Die übrigen Spannungsanstiege ändern sich ähnlich wie der Gradient V_a , nur sind sie in der Regel

gemäß der Folge $V_a > V_b > V_c > V_d$ kleiner.

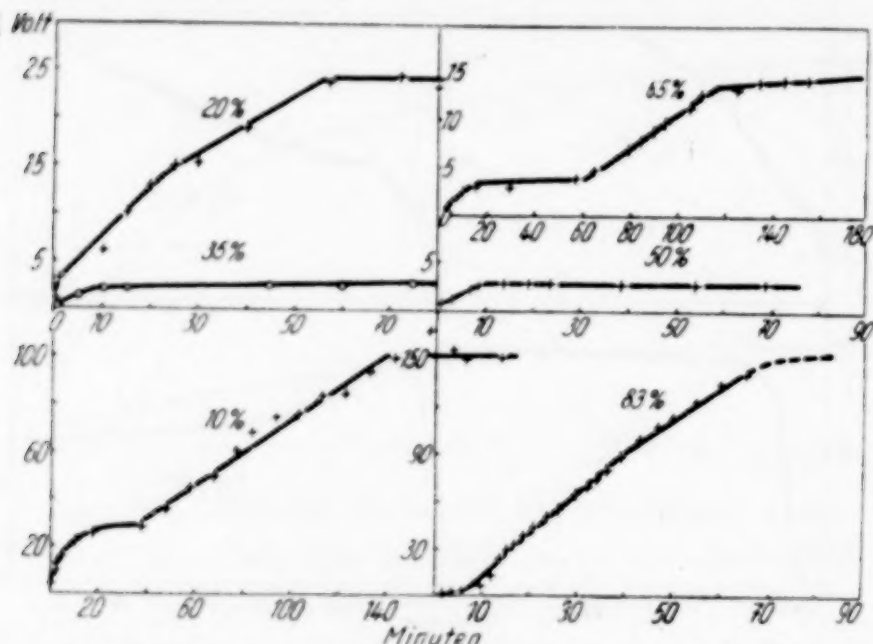


Abb. 30. Anodische Polarisation des Galliums in Phosphorsäure verschiedener Konzentrationen unter Eiskühlung bei konst. Stromdichte ($J_d = 5 \text{ mA/cm}^2$)

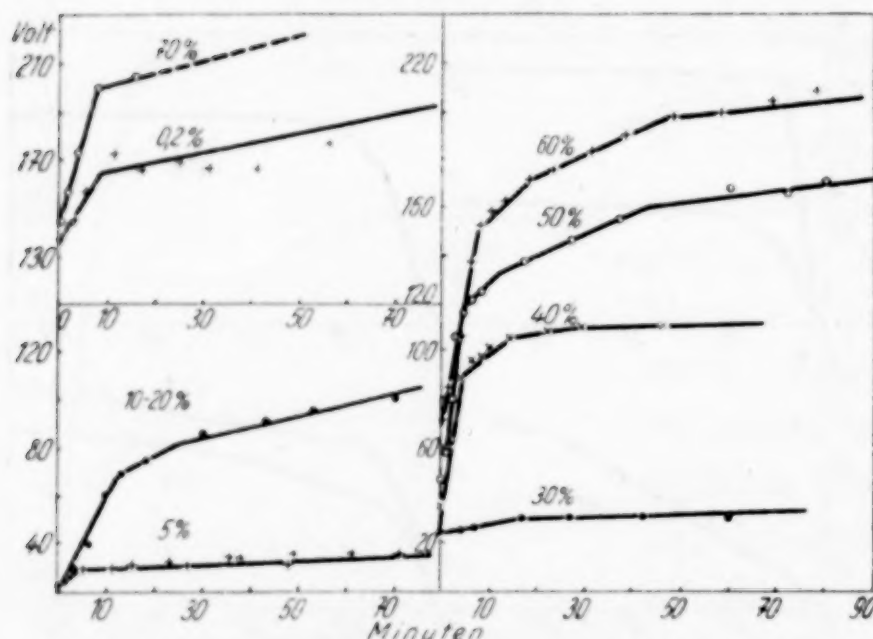


Abb. 31. Anodische Formierung des Aluminiums in eisgekühlter Essigsäure verschiedener Konzentrationen mit konst. Stromdichte ($J_d = 5 \text{ mA/cm}^2$)

b) Die Knickspannungen

Die für jedes Metall charakteristischen Knickspannungen (K), die entsprechend den Gradienten ebenfalls mit den Indizes a, b, c, d bezeichnet seien, und deren erste mit der „Funktenspannung“ identisch ist, sind mehr oder weniger deutlich erkennbar. Sie sind wie diejenigen des Tantals von der Natur und Konzentration des Elektrolyten abhängig, außerdem aber auch im Gegensatz zu dem Vergleichsmetall von der Stromdichte, was an Messungen in 35 % iger Phosphorsäure erhärtet werden

konnte. Die Knickspannungen steigen — mit verschiedenen Differenzen — fast durchweg in der Reihenfolge $K_a > K_b > K_c > K_d$.

c) Die Höchstspannungen

Die besonders interessierenden, verschiedenen Höchstspannungen des Aluminiums und Galliums (Tabelle 11) steigen zunächst annähernd

proportional der Stromdichte an, durchlaufen bei verschiedenen Werten der Abszisse (15 bzw. 30 mA/cm²) gelegene Maxima, um als dann wieder abzunehmen (Abb. 37). Die für den S-förmigen Anstieg der Galliumwerte besonders gezeichnete (gestrichelte) Differentialkurve (Abb. 38) ist durch ein mit dem Wendepunkt desselben zusammenfallendes Maximum ausgezeichnet. Die „Höchstspannungen“ sind nicht immer eindeutig bestimmt. Es wurden daher im allgemeinen die erst nach längeren Formierungszeiten (1—2 Stunden) erreichten Potentiale als solche angesehen, die — sofern⁷ der An-

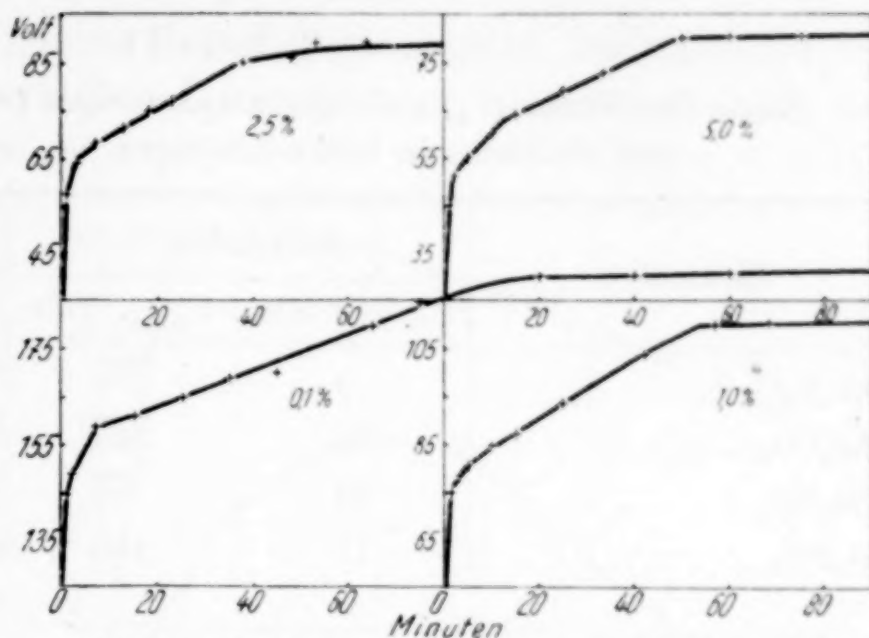


Abb. 32. Zeitlicher Verlauf der anodischen Polarisation des Galliums in Essigsäure verschiedener Konzentrationen von $\sim 0^\circ \text{C}$ mit konst. Stromdichte ($J = 5 \text{ mA/cm}^2$)

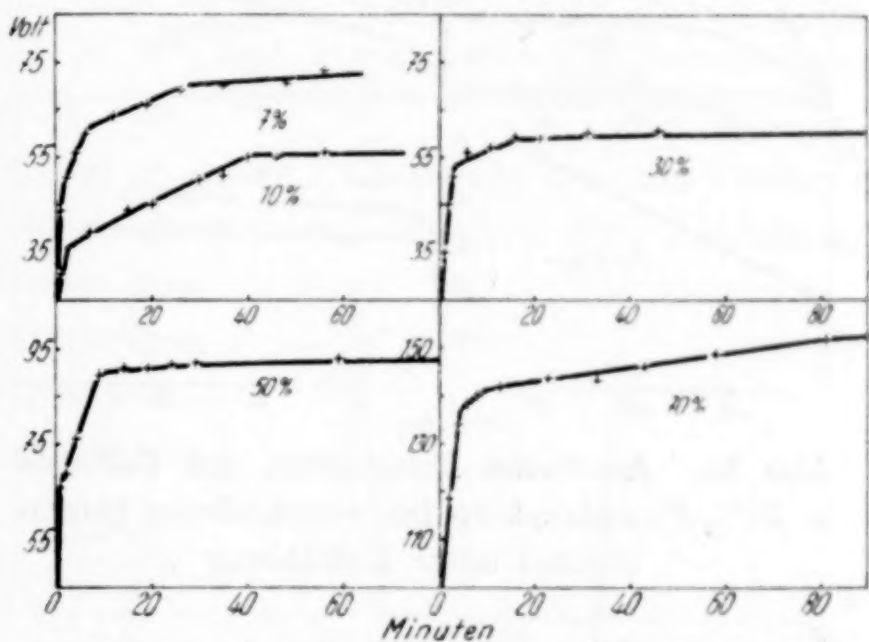


Abb. 33. Zeitlicher Verlauf der anodischen Polarisation des Galliums in Essigsäure verschiedener Konzentrationen von $\sim 0^\circ \text{C}$ mit konst. Stromdichte ($J = 5 \text{ mA/cm}^2$)

Abb. 34. Zeitlicher Verlauf der anodischen Polarisation des Aluminiums in 35 % iger Phosphorsäure bei verschiedenen Stromdichten unter Eiskühlung

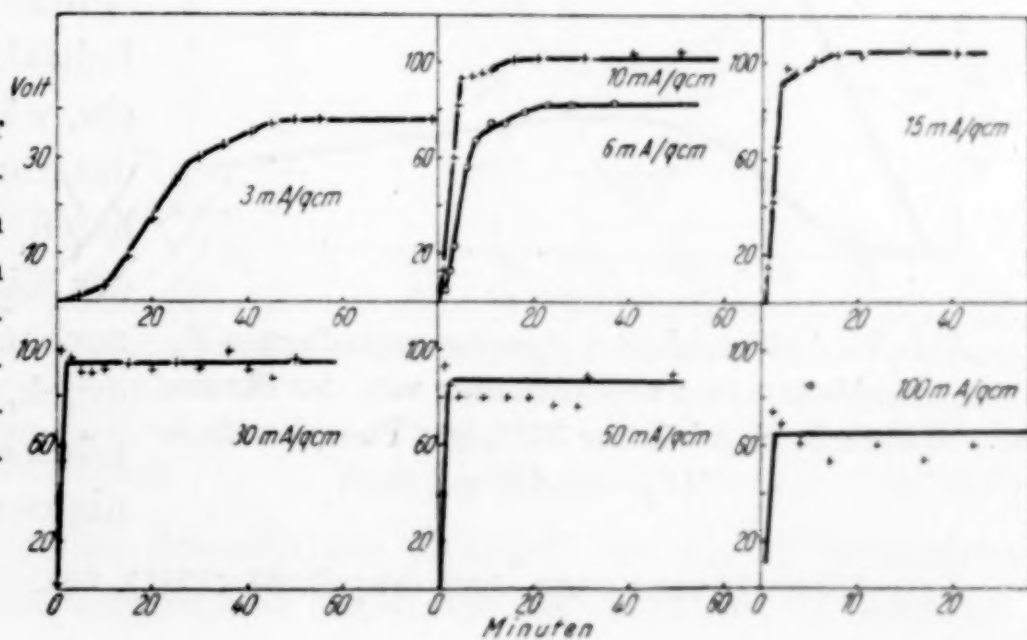


Tabelle 11

Erste Gradienten (V_a) und Höchstspannungen (K_{\max}) des Aluminiums und Galliums in 0,04 n-Lösungen. $J_d = 4 \text{ mAmp./cm}^2$

Elektrolyt	Aluminium ¹⁾		Gallium	
	V_a , Volt/Min.	K_{\max} , Volt	V_a , Volt/Min.	K_{\max} , Volt
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	9	$\overline{450}$	9	>115
Na_2CO_3	53	$\overline{365}$	15	111
Na_2SO_4	24	$\overline{39}$	2,6	16
H_3PO_4	10	166	7	105

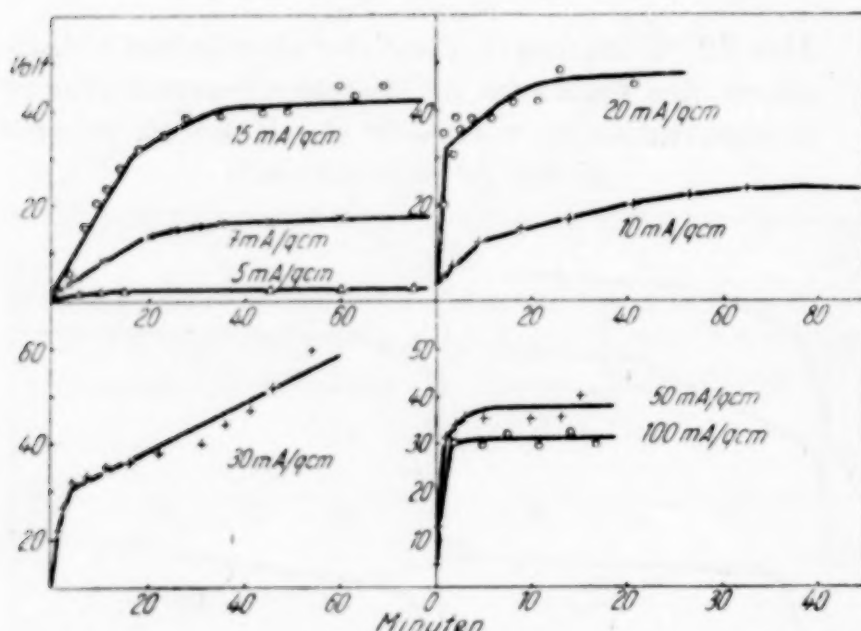


Abb. 35. Anodische Polarisation des Galliums in 35%-Phosphorsäure bei verschiedenen Stromdichten unter Eiskühlung

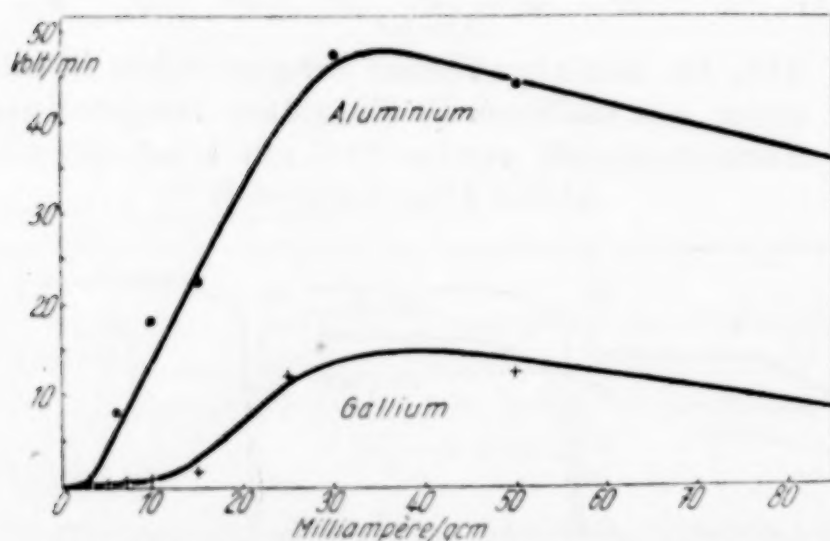


Abb. 36. Abhängigkeit d. Spannungsgradienten V_a des Aluminiums und Galliums von der Stromdichte in eisgekühlter 35% iger Phosphorsäure ($J_d = 0-100 \text{ mA/cm}^2$)

stieg noch nicht völlig beendet war — nur als Mindestwerte gelten können.

Auffällig ist die Abhängigkeit der Höchstspannungen des Aluminiums und Galliums von der Konzentration der untersuchten schwachen Säuren (Abb. 39, 40). Die V-förmigen Kurven durchlaufen Minima, die verschieden gelagert sind. Und zwar stimmen diejenigen des Galliums mit den Verdünnungen größter spezifischer Leitfähigkeiten überein, während diejenigen des Aluminiums bei höheren Konzentrationen der Säuren liegen. Danach entsteht der Eindruck, als ob die beste Löslichkeit des Aluminiumoxyds erst unter

¹⁾ A. GÜNTHERSCHULZE, Ann. Physik **34** (1911), 657.

den zur Bildung komplexer Acetate günstigsten Bedingungen erreicht wird, die beim Gallium III-oxyd, das vielmehr in den an Wasserstoffionen reichsten Lösungen offenbar eine maximale Löslichkeit besitzt, weniger ausgeprägt zu sein scheint.

Unter den gewählten, vergleichbaren Bedingungen sind die Knickspannungen des Aluminiums fast durchweg größer als diejenigen des Galliums.

Die Sperrfähigkeiten des Aluminiums, Galliums, Indiums und Thalliums nehmen regelmäßig in dieser Reihenfolge bis zum Versagen ab. Dabei steht das Gallium in seinem Verhalten dem Aluminium weit näher als dem Zink oder dem Indium, die beide nur in wenigen Elektrolyten sehr beschränkt wirksam sind. Die Überlegenheit des

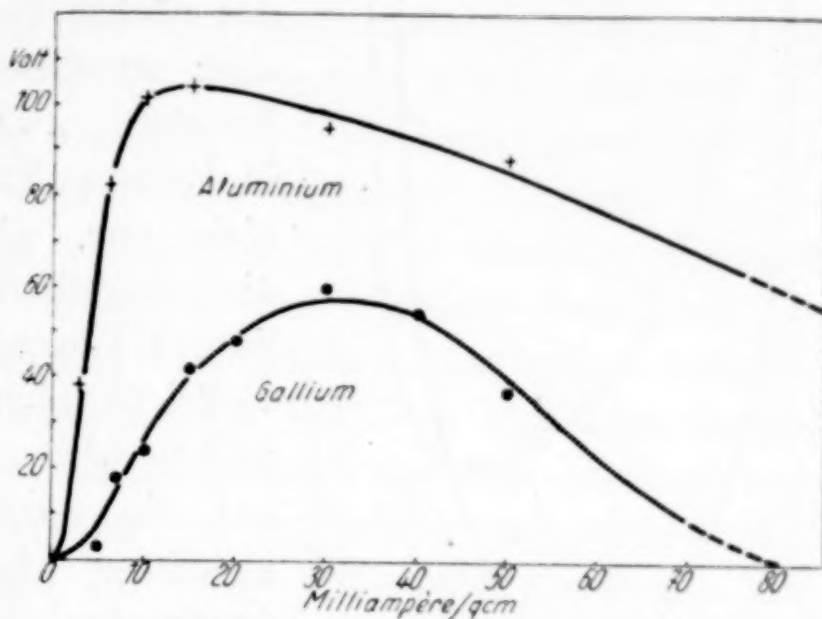


Abb. 37. Höchstspannungen des Aluminiums und Galliums nach anodischer Polarisierung in 35% iger Phosphorsäure bei verschiedenen Stromdichten unter Eiskühlung

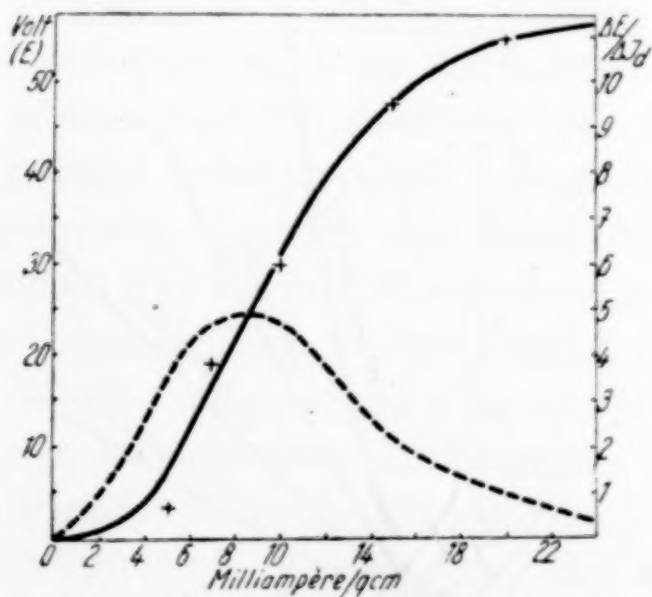


Abb. 38. Höchstspannungen des Galliums bei anodischer Polarisierung in 35% iger Phosphorsäure bei verschiedenen Stromdichten unter Eiskühlung

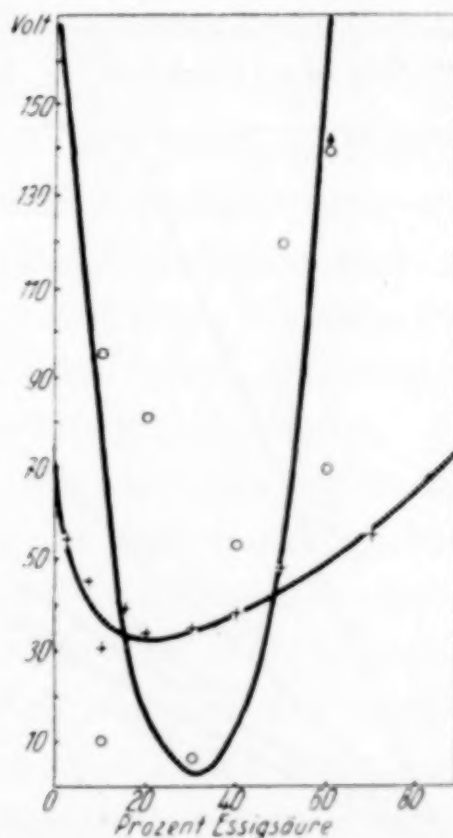


Abb. 39. Höchstspannungen des Aluminiums (o) und Galliums (+) nach anodischer Polarisierung in eisgekühlter Essigsäure verschied. Konzentrationen mit konst. Stromdichte $J_d = 5 \text{ mA/cm}^2$)

Aluminiums unter den dreiwertigen Metallen, die bisher untersucht wurden, insbesondere gegenüber denen der Nebengruppe, ist beträcht-

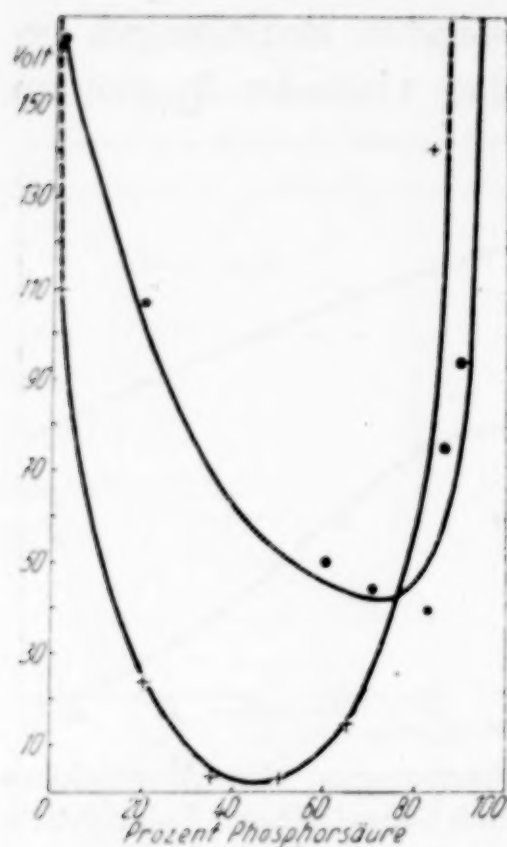


Abb. 40. Höchstspannungen des Aluminiums (●) und Galliums (+) nach anodischer Polarisation in eisgekühlter Phosphorsäure versch. Konzentrationen mit konstanter Stromdichte ($J_d = 5 \text{ mA/cm}^2$)

lich; betragen doch dessen Maximalspannungen das 1—6 fache derjenigen des nächst sperrfähigen Galliums. Daß aber an diesem die vom Tantal bekannten „wahren“ Höchstpotentiale in keinem Falle erreicht werden, ist nicht nur, wie beim Aluminium, auf die mangelhafte Unlöslichkeit des Gallium III-oxyds zurückzuführen, das vielleicht nicht nur ausschließlich gebildet wird, sondern vielmehr noch auf die durch größere Funken verursachten lokalen Schmelzungen, wodurch den Formierungen auch unter Eiskühlung ihre Grenzen gesetzt sind, besonders dann noch, wenn sich nach Zerstörung der Kohärenz der Deckschichten Lichtbögen auszubilden vermögen. Das Ende der Formierung gibt sich durch größere Stromschwankungen kund und wird gewöhnlich bei höchstens 250 Volt betragenden „Durchschlagsspannungen“ erreicht.

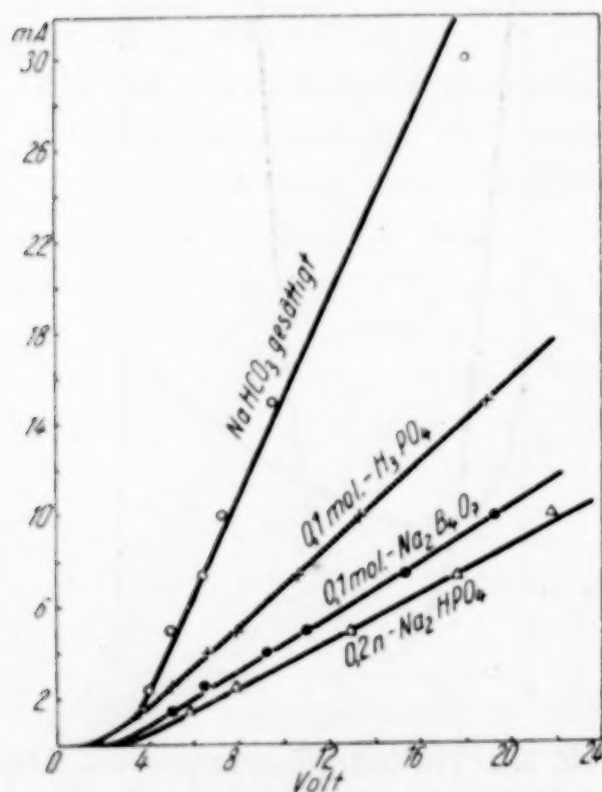


Abb. 41. ~-Mindestspannungen des mit 5 mA/cm^2 bis 50 Volt anodisch polarisierten Galliums in der durchlässigen Richtung in verschiedenen Elektrolyten unter Eiskühlung

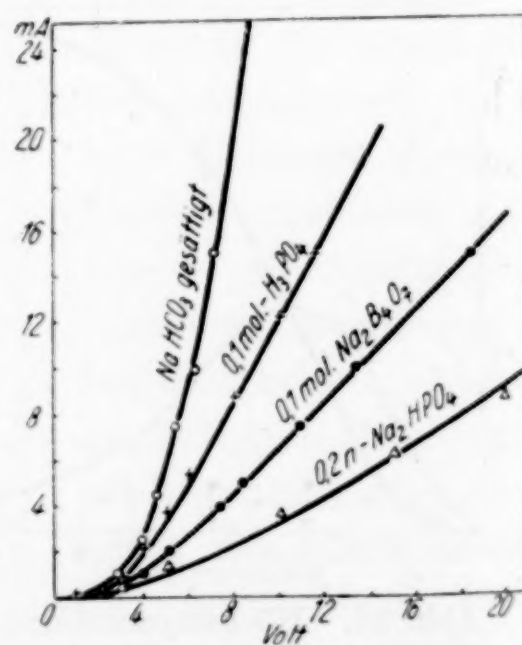


Abb. 42. =Mindestspannungen des mit 5 mA/cm^2 bis 50 Volt anodisch polarisierten Galliums in der durchlässigen Richtung in verschiedenen Elektrolyten unter Eiskühlung

d) Stromdurchlässigkeit

des anodisch formierten Galliums als Kathode

Die nach längeren Formierungen entstandenen Schichten des Aluminiums und Galliums stellen, wie gezeigt wurde, anodisch beträchtliche Widerstände dar, die sich bei Höchstspannungen von 100 bis 400 Volt auf 20000—80000 Ohm belaufen. Dagegen ist bei kathodischer Schaltung der formierten Metalle eine überraschend gute Stromdurchlässigkeit zu beobachten. Die zur Erzeugung des angewandten Polarisationsstroms erforderlichen Spannungen betragen in denselben Elektrolyten nur wenige Volt. In den Diagrammen (Abb. 41, 42) sind die mit Gleich- sowohl als auch Wechselstrom bestimmten Spannungen, deren erstere wegen elektrochemischer Wirkungen meistens kleiner sind, für einige Fälle nach anodischer Formierung bis 50 Volt in Abhängigkeit von der Stromstärke eingetragen. Die Mindestspannung ist von der Natur und Konzentration des Elektrolyten, sowie von dem Formierungsgrad des Metalles abhängig. Das Verhalten des Galliums ist dem des Aluminiums ähnlich.

4. Sperrfähigkeit und anodische Veränderungen des flüssigen Galliums

Nach den Erfahrungen bei den Formierungen des festen Galliums, die durch lokale Schmelzungen empfindlich gestört wurden, war mit einer nur unbedeutenden Sperrfähigkeit des flüssigen Metalles zu rechnen. Immerhin konnte aber eine solche nachgewiesen werden. Die Versuche wurden in einigen neutralen, basischen und sauren Elektrolyten nahe der Schmelztemperatur mit einer Stromdichte von 5 mAmp./cm² durchgeführt. Im allgemeinen wurde die Kuppe des flüssigen Galliums nach Anlegen der Spannung sofort plan. Es bildeten sich bisweilen vom Rande her schwarz werdende, matte silbrige Häute aus, die der Oberflächenspannung des geschmolzenen Metalles entgegenwirkten. Ohne daß auch die geringste Sauerstoffentwicklung zu beobachten gewesen wäre, entstanden schließlich zähe, teils schaumartig aufgetriebene dunkelgraue Schichten. — Bei der anodischen Polarisation des geschmolzenen Galliums in 0,1 mol.-Phosphorsäure mit größeren Stromdichten (5—20 mAmp./cm²) wurde nach mehrstündigen Elektrolysen bei 50—60° C die Bildung dunkler koksartiger Massen von 1—2 cm Höhe beobachtet, deren Zusammenhalt fest genug war, um ihr Herausheben aus der Lösung zu gestatten. Die Untersuchung dieses Produktes ergab, daß es aus einem porösen Gerüst von metallischem Gallium bestand, das von dessen III-Oxyd durchsetzt war. Demzufolge wurden bei der kathodischen Reduktion,

die auf einer Platinkathode in 0,2 n-Schwefelsäure erfolgte, nur Nutzgrade von einigen wenigen Prozenten konstatiert. Die anfäng-

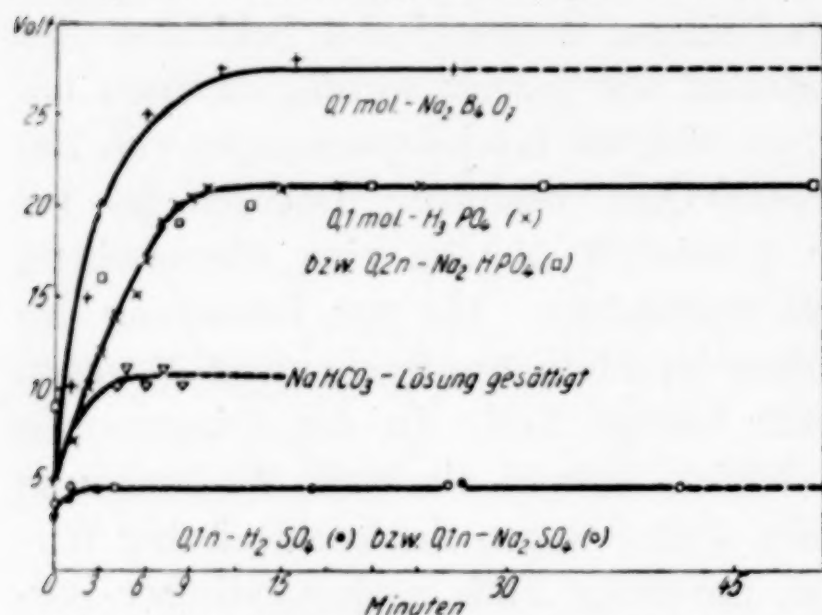


Abb. 43. Sperrfähigkeit des flüssigen Galliums nahe der Schmelztemperatur in neutralen, basischen und sauren wässrigen Lösungen

lich vermutete Bildung niederer Galliumoxyde, für die hinsichtlich des großen Überschusses an freiem Metall die Bedingungen bestens gegeben zu sein scheinen, konnte nicht bestätigt werden. Die charakteristischen Reaktionen des Gallium I-oxyds ließen sich nicht durchführen.

Die graphischen Darstellungen der anodischen

Formierungen in Abhängigkeit von der Zeit zeigen die erwarteten geringen Sperrfähigkeiten des flüssigen Galliums, die in den einzelnen Elektrolyten verschieden groß sind (Abb. 43).

IX. Wechsellpolarisation des Galliums

I. Verhalten in Natriumcarbonatlösung

Unter der Einwirkung einer Wechselspannung von 220 Volt und einem Strom von 0,25 Amp./cm² wurde in gesättigter Natriumbicarbonatlösung bei anfänglich gewöhnlicher Temperatur schon nach wenigen Minuten die Bildung eines dunkelgrauen Metallschwammes beobachtet, der infolge seiner Gasbeladung spezifisch leichter war als der Elektrolyt und sich daher von der Elektrode löste. Das Gallium fing nämlich bald nach Beginn des Versuchs an zu schmelzen, wodurch es seine Emulgierfähigkeit erlangte, die in einem der vorhergehenden Kapitel behandelt wurde. Der Galliumschaum bildete nach dem Waschen mit Wasser, Methylalkohol und Diäthyläther einen grauen, brockigen, porösen Stoff. Bei langsamem vorsichtigem Erhitzen im Glühröhrchen an der Luft begann dieser oberhalb 400° C zu verglimmen. Die von einem Punkt aus durch die ganze Masse fortschreitende Entzündung, die an der roten Glutfarbe zu verfolgen war, bedurfte keiner weiteren Wärmezufuhr. Das Gallium lag demnach offenbar in einer semipyrophoren Form vor. — Es war naheliegend, vergleichsweise auch die Wechselstromdispersion des Quecksilbers zu versuchen. Unter den beim Gallium angewandten Bedingungen erwies

sich dies jedoch als undurchführbar. Die Oberfläche des Quecksilbers blieb völlig blank. Von einer Schaumbildung oder irgendwie anders gearteten Emulgierung war nicht das geringste zu bemerken. Dagegen waren die rhythmischen Erschütterungen des flüssigen Metalls sehr gut sichtbar. Die Oberfläche des Quecksilbers glich einer stehenden Welle. — Die Schaumdispersion des Galliums konnte nach dieser Beobachtung folgendermaßen gedeutet werden. Durch die fortgesetzten Zerreißen der die Oberfläche des geschmolzenen Metalls bedeckenden Oxydfilme werden die an dieser haftenden Galliumtröpfchen abgetrennt. Die rasch ergänzte Schutzhülle schließt sich sofort, so daß die Wiedervereinigung mit der flüssigen Elektrode unterbleibt. Das an dieser und den Galliumtröpfchen entwickelte Gas (H_2 , O_2) verteilt sich zwischen dem Dispersat, so daß ein Schaum entsteht.

2. Wirkung in verdünnter Schwefelsäure

Während sich das Gallium im festen sowohl als auch im flüssigen Zustand in verdünnter (0,2 n-) Schwefelsäure nicht löst, ist nach Anlegen einer Wechselspannung von 20 Volt an die in Abb. 16 abgebildete Zelle eine proportional der Stromdichte zunehmende, in

einem Eudiometer verfolgbare Wasserstoffentwicklung zu beobachten, die diejenige in einem in den Stromkreis eingeschalteten Schwefelsäurecoulometer übertrifft, das die dem Gleichstromanteil entsprechende Wasserstoffmenge anzeigt. Der Wasserstoffüberschuß ist besonders auffällig, wenn das Gallium infolge der eintretenden Erwärmung des Elektrolyten bei stärkeren Strömen schmelzflüssig geworden ist. — Das feste Metall zeigt die auch bei anodischer Polarisation zu beobachtenden charakteristischen Vorgänge, also die Folgeerscheinungen der Oxydation. Demgegenüber beginnt das flüssige Metall unter Er-

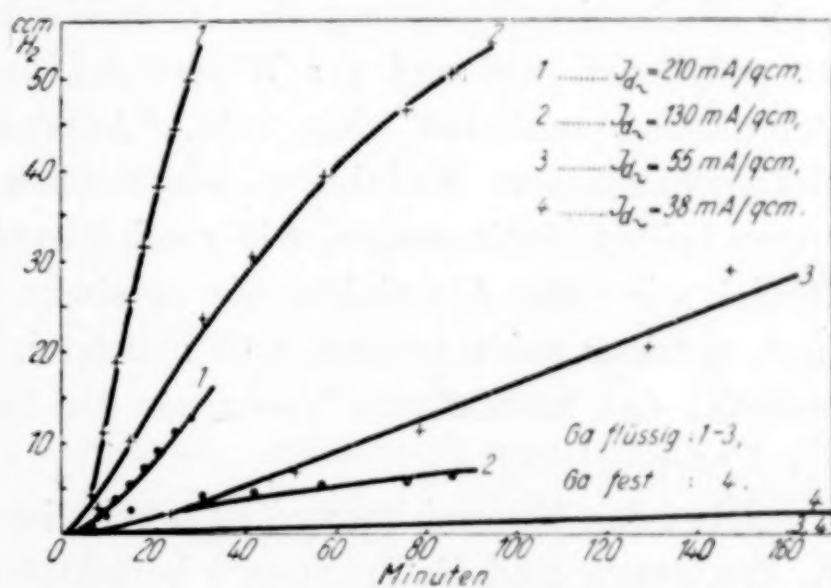


Abb. 44. Löslichkeit des flüssigen und festen Galliums infolge der Polarisation mit versch. großen Wechselstromdichten in 0,2 n-Schwefelsäure, verfolgt an der Wasserstoffentwicklung [H_2 Ga (+)], verglichen mit derjenigen in einem Coulometer [H_2 Pt (•)]

langung einer völlig blanken Oberfläche ganz wie Quecksilber

zu vibrieren und sich zum vorwiegenden Teil unter Wasserstoffentwicklung zu lösen. Die während der Elektrolysen zunehmende Erwärmung ist offenbar ohne Einfluß auf den Lösungsgrad, da — wie aus dem Diagramm (Abb. 44) ersichtlich ist — die Kurven der Wasserstoffvolumina nahezu linear verlaufen. Das Verhältnis $V_{H_2Ga} : V_{H_2Pt}$, wird mit größer werdender Stromdichte sehr rasch kleiner, d. h. also, daß die Löslichkeit des Galliums unter Wasserstoffentwicklung viel langsamer zunimmt als die im Coulometer verfolgbare, durch Gleichstromelektrolyse bedingte Gaserzeugung. — Sollte die Löslichkeit des wechsellipolarisierten Galliums in verdünnten Säuren nicht elektrolytische Ursachen haben, sondern — was vielmehr anzunehmen ist — wegen der durch die Erschütterungen hervorgerufenen Zerreißen der Oberflächenhäute rein mechanisch bedingt sein, so müßte der gleiche Erfolg durch Ultraschallung erzielt werden können.

X. Elektrochemische Reduktion von Gallium III-oxyd, Indium III-oxyd und Thallium III-oxyd

Damit ein Metall als elektrolytisches Ventil wirksam sein kann, muß die Maximalspannung, die bei anodischer Formierung erreichbar ist, möglichst groß und der Widerstand des Oxyds bei kathodischer Polarisation tunlichst klein sein. Außerdem soll dieses aber der elektrochemischen Reduktion widerstehen können. Während die ersten beiden Bedingungen, wie gezeigt werden konnte, beim Gallium ähnlich wie beim Aluminium bis zu einem beachtlichen Grad erfüllt sind, weniger beim Indium und nur noch merklich beim Thallium, bedurfte das kathodische Verhalten der Oxyde dieser Metalle noch der Untersuchung.

Über das Aluminiumoxyd ist bereits im Rahmen einer Arbeit von K. FISCHBECK und E. EINECKE¹⁾ berichtet worden, in der die früher schon von einem der beiden²⁾ gefundenen Gesetzmäßigkeiten über den Verlauf der elektrochemischen Reduktion fester Elektroden erhärtet werden konnten. Die kathodischen Vorgänge an den übrigen genannten Oxyden sind indes bisher unbekannt geblieben. Ihre Untersuchung erfolgte nun in einer der früheren ähnlichen experimentellen Anordnung. Die Kathode bestand aus Quecksilber, Gallium oder Platin. Sie wurde mit möglichst 10 mm hohen Schichten der feinkörnigen Oxyde bedeckt, die durch Ammoniakfällung und an-

¹⁾ K. FISCHBECK u. E. EINECKE, Z. anorg. allg. Chem. **167** (1927), 21.

²⁾ K. FISCHBECK, Z. anorg. allg. Chem. **148** (1925), 97.

schließende thermische Entwässerung bei 800°C (Ga_2O_3 , In_2O_3) bzw. 200°C (Tl_2O_3) erhalten worden waren. Als Elektrolyt diente 0,2 mol.-Schwefelsäure.

Bei der Reduktion traten Verfärbungen einiger Pulver von der Basis her auf. Das weiße Gallium III-oxyd wurde allmählich grau und das hellgelbe Indium III-oxyd außerdem vorher grün. An dem schwarzen Thallium III-oxyd konnten derartige Veränderungen nicht beobachtet werden. Nach längeren Elektrolysen wuchsen aus den stärker reduzierbaren Oxyden korallenartige Metallschwämme von Indium bzw. wunderschön glitzernde Thalliumbäume heraus, die aus zahlreichen Kristallnadeln bestanden.

Die durch Vergleich der in einem Coulometer und an den Oxydkathoden gemessenen Wasserstoffvolumina berechneten Nutzeffekte ($\eta = J_J/R$) sind in den Diagrammen (Abb. 45, 46) in Abhängigkeit von der Stromdichte aufgetragen.

Wie zu ersehen, ist das Gallium III-oxyd am Platin nahezu reduktionsfest, während es erst an Kathoden mit größeren Überspannungen, insbesondere am Quecksilber, vom Wasserstoff durchgreifender erfaßt wird. Interessant ist das unterschiedliche Verhalten am flüssigen und festen Gallium, das der Differenz der von F. P. BOWDEN und E. A. O'CONNOR¹⁾ gemessenen Wasserstoffüberspannungen dieses Metalles in den beiden Aggregatzuständen in verdünnter Schwefelsäure parallel geht. — Wie zu

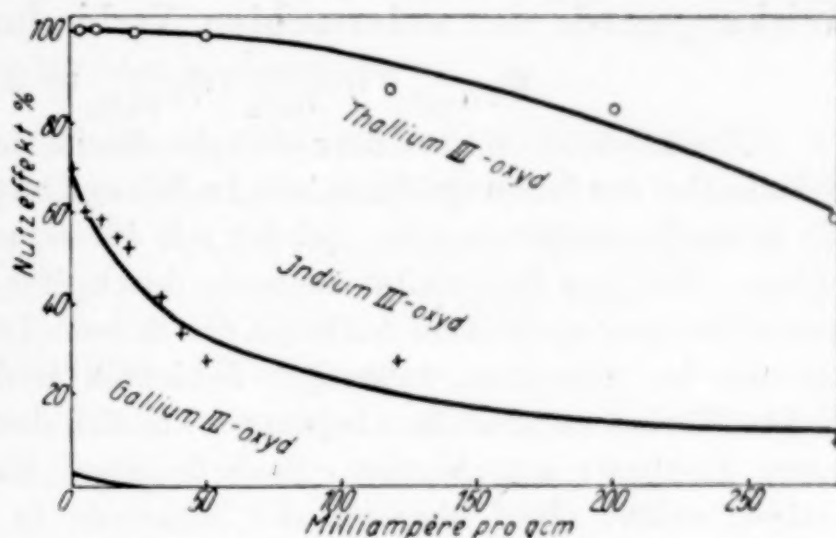


Abb. 45. Elektrochemische Reduktion v. Ga_2O_3 , In_2O_3 , Tl_2O_3 an Platinkathoden in 0,2 n- H_2SO_4

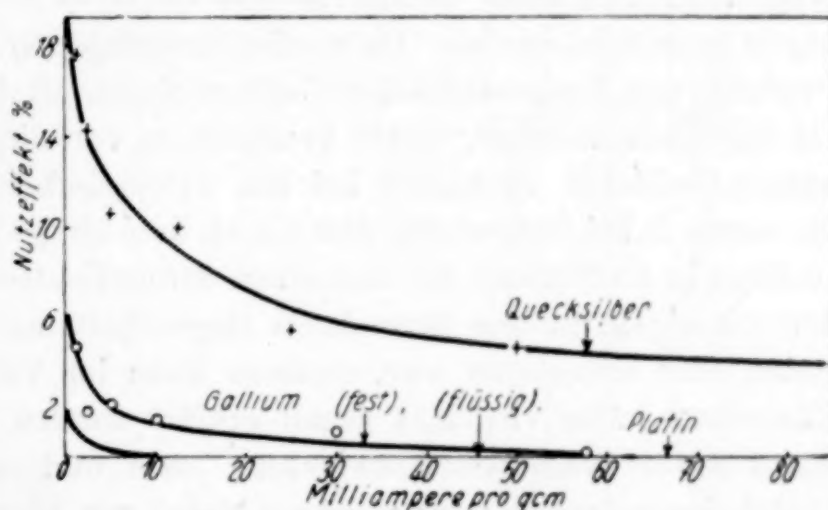


Abb. 46. Elektrochemische Reduktion von Gallium III-oxyd an Kathoden verschiedener Überspannung in 0,2 n-Schwefelsäure

¹⁾ F. P. BOWDEN u. E. A. O'CONNOR, Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A. 128 (1930), 317; vgl. E. EINECKE, Das Gallium. Leipzig 1937. S. 51.

erwarten war, nimmt die elektrolytische Reduzierbarkeit der Oxyde der dritten Nebengruppe mit steigendem Atomgewicht des Metalles erheblich zu. — Die Nutzeffekte wachsen allgemein, wie dies früher an anderen Oxyden immer wieder gefunden worden war, mit fallender Stromdichte nach verschiedenen Funktionen. Die bei unendlich kleinen Amperezahlen an Platinkathoden erreichbaren maximalen Wirkungsgrade der untersuchten Verbindungen verhalten sich:

$$\eta_{\infty \text{ Ga}_2\text{O}_3} : \eta_{\infty \text{ In}_2\text{O}_3} : \eta_{\infty \text{ Tl}_2\text{O}_3} = 2 : 70 : 100$$

Anschließend sei noch über die kathodische Reduktion eines durch anodische Polarisation des festen Galliums in 0,2 n-Schwefelsäure gebildeten Oxyds berichtet, die beiläufig studiert wurde. Bei der mit 40—80 mA/cm² und 10—25° C mit nahezu 100%iger Elektrizitätsausbeute durchgeführten Oxydation wurde — insbesondere nach spontanem Aufhören der Sauerstoffentwicklung — die Ausbildung brauner bis schwarzer, rußartiger Schichten beobachtet, die auf bevorzugten Kristallflächen zu entstehen begannen, um sich dann mehr oder weniger über die ganze Elektrode auszubreiten. Nach längerem Elektrolysieren erst trat flaumartiges, weißes Oxyd oberhalb der Elektrode in Erscheinung. Es durfte angenommen werden, daß sich unmittelbar an der Elektrode niedere Oxyde des Galliums gebildet hatten; insbesondere konnte mit der Entstehung des auf anderem Wege (Erhitzen eines Gemisches von $\text{Ga}_2\text{O}_3 + > 4 \text{ Ga}$) erhältlichen Gallium-I-oxyds gerechnet werden. Da es nicht möglich war, die kleine Menge des dunklen Produkts von dem metallischen Gallium einwandfrei zu entfernen und beigemengtes III-Oxyd abzutrennen, wurde versucht, es von diesem durch sein zu erwartendes unterschiedliches Verhalten bei der kathodischen Reduktion zu differenzieren. Es wurde dabei festgestellt, daß die an dem einige Stunden anodisch polarisierten Gallium in 40 Minuten mit denselben Stromdichten entwickelte Wasserstoffmenge der mit einem in den Stromkreis eingeschalteten Coulometer gemessenen nicht gleich oder unterlegen war, sondern diese im Verhältnis 5:3 übertraf. Dieser Überschuß hätte vielleicht damit erklärt werden können, daß sich das niedere Oxyd unter Wasserstoffentwicklung löste und es selber wegen seines großen Reduktionspotentials gar nicht als Metall zur Abscheidung gelangte. Tatsächlich war aber eine größere Gruppe zierlicher Metallfarne von ~ 10 mm Höhe entstanden. Daß dennoch eine Mehrentwicklung von Wasserstoff erfolgte, konnte nur noch dadurch gedeutet werden, daß diese wegen ihrer losen bzw. gestörten Verbindung mit dem kompakten Gallium als Zwischenelektroden zur Wirkung gelangten. Wenn auch die für das I-Oxyd charakteristischen Reaktionen, die A. BRUKL und G. ORTNER¹⁾ mitteilten, versagten, ist die Bildung anderer niederer Oxydationsstufen doch nicht von der Hand zu weisen, die zu erkennen, Röntgenogramme möglicherweise gestatten könnten.

XI. Ventilwirkungen des Galliums, Indiums und Thalliums

Nachdem die anodische Sperrfähigkeit und kathodische Durchlässigkeit der formierten Metalle der dritten Nebengruppe des Periodischen Systems der Elemente und die elektrochemische Reduzier-

¹⁾ A. BRUKL u. G. ORTNER, Z. anorg. allg. Chem. **203** (1931), 23.

barkeit der Oxyde untersucht worden war, konnte über die Eignung der fraglichen Metalle als Gleichrichter geurteilt werden. Nach den nun vorliegenden Ergebnissen durfte mit größeren Nutzeffekten nur beim Gallium gerechnet werden, während das Indium schlechte Ventile abgeben würde und beim Thallium die Fähigkeit zur elektrischen Gleichrichtung nur noch nachweisbar sein sollte.

I. Die Versuchsanordnung

Die Ventilzellen hatten die abgebildeten Formen (Abb. 47, 48) für flüssig einzutragende (Ga, In) und in Form dicker Drähte angewandter Metalle (Zn, Al, Tl). Die Dimensionen sämtlicher Zellen waren gleich. Für die unter Eiskühlung durchgeführten Messungen waren die aus den Abbildungen ersichtlichen Kühlmäntel angeschmolzen. Die Oberfläche der gleichrichtenden Elektroden betrug tunlichst 100 mm^2 .

Als Gegenelektroden dienten in allen Fällen Platindrähte, die auch für die Stromzuführung der eingeschmolzenen Me-

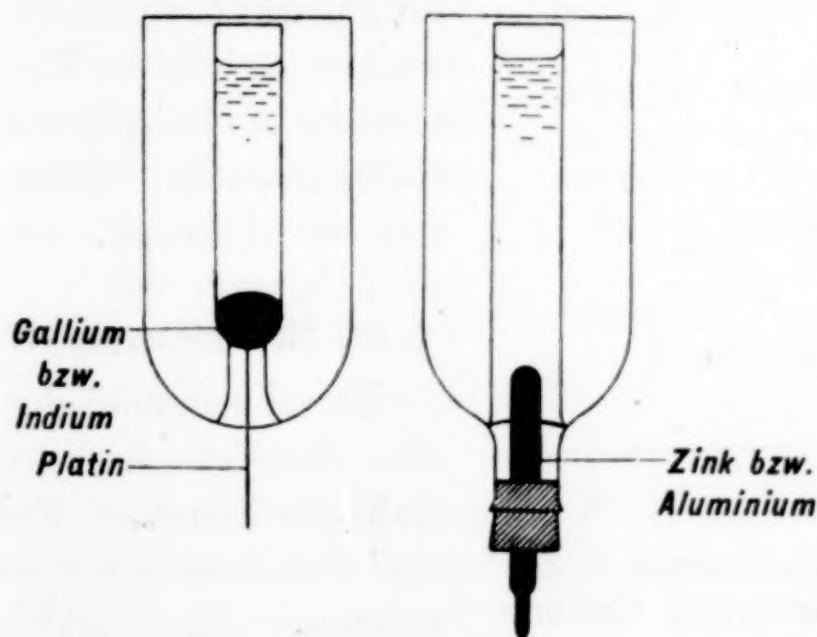


Abb. 47
Gleichrichterzellen mit Kühlmänteln

Abb. 48

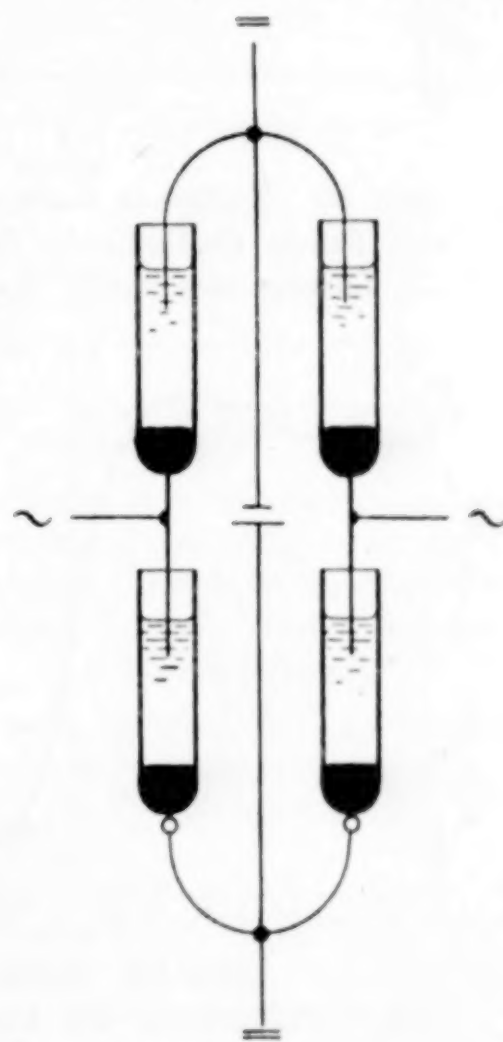


Abb. 49. Elektrolytischer
Gallium-Gleichrichter

talle verwandt wurden. Als Elektrolyte wurden im allgemeinen dieselben zu den Formierungsversuchen benutzten neutralen, alkalischen und sauren Lösungen angewandt.

Das Gallium wurde vor jedem Versuch in der früher schon beschriebenen Weise mit Salzsäure gereinigt, bis seine Oberfläche vollkommen blank war und nach dem Erstarren unter derselben mit

destilliertem Wasser gründlich gewaschen. Die Elektroden aus Indium und Thallium wurden durch Abschaben der Oxydschichten mit einem scharfen Glasspatel hergerichtet. Die anderen, zu Vergleichen herangezogenen Metalle Zink und Aluminium waren tunlichst vorher unbenutzte Drahtstücke, die durch Schmirgeln und Polieren auf

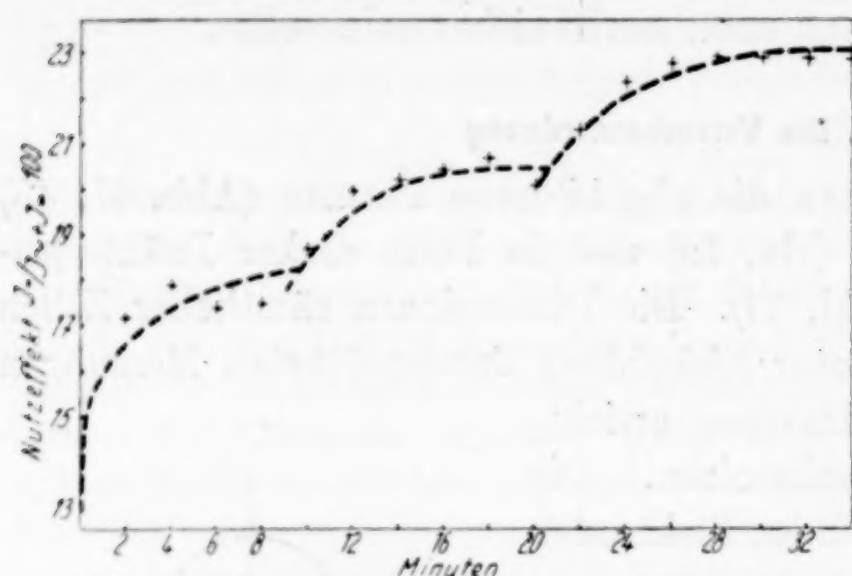


Abb. 50. Zeitlicher Verlauf der Ventilwirkung des festen Galliums in 0,2 molarer $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Lösung von 0–25°C ohne Formierung

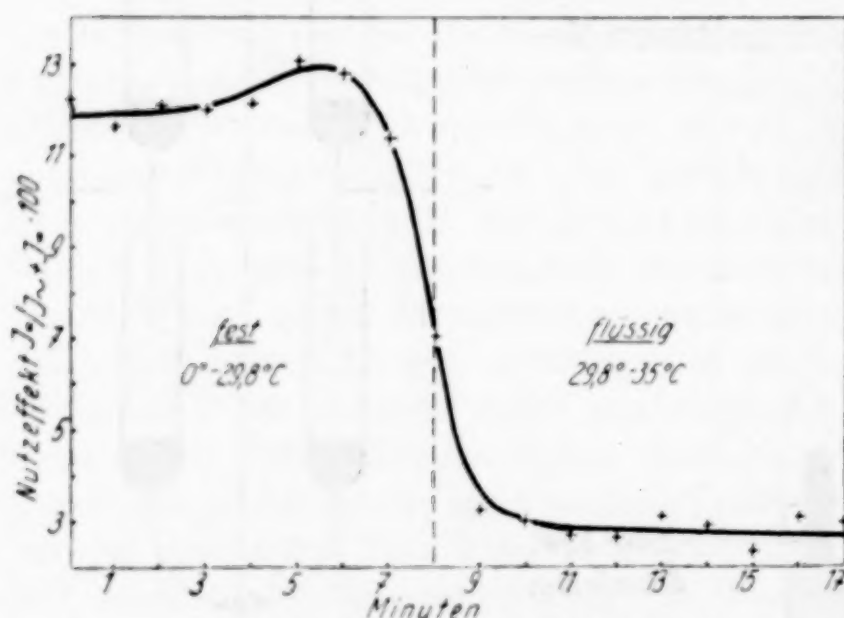


Abb. 51. Zeitlicher Verlauf der Ventilwirkung des unformierten Galliums in gesättigter NaHCO_3 -Lösung

es sich, daß auch durch die Wechsellpolarisation (20–25 Volt) des Metalles sperrfähige Schichten entstanden. Die aus dem Vergleich des Gesamt- und Gleichstromes berechneten Nutzeffekte stiegen langsam an, um sich schließlich Grenzwerten zu nähern. Während der weiteren Tätigkeit der Gleichrichter nahmen die Wirkungsgrade wieder entsprechend der Erwärmung des Elektrolyten ab, um mit dem Erreichen des Schmelzpunktes des Galliums jäh abzufallen. Dabei konnte in sauren Lösungen eine Umpolung der ursprünglich

der Drehbank immer wieder die ursprüngliche Beschaffenheit erlangten.

Um beide Phasen des zur Verfügung stehenden gewöhnlichen Netz-Wechselstromes, dessen Spannung nötigenfalls auf 20 Volt heruntertransformiert werden konnte, auszunutzen, wurde in allen Fällen die GRAETZ'sche Schaltung gewählt, deren besondere technische Ausführung am Beispiel der Galliumventile erläutert sei (Abb. 49).

2. Die Stromwirkungsgrade

Es sei nun zunächst über das Verhalten des Galliums berichtet. Bei den ohne vorherige Formierung durchgeführten Versuchen zeigte

negativen Galliumelektrode eintreten. Die zeitlichen Verläufe solcher Ventilwirkungen in Lösungen von Borax (Abb. 50) und Natriumbicarbonat (Abb. 51) sind als Beispiele graphisch dargestellt worden. Bemerkenswert ist das stufenweise Ansteigen in ersterer, das durch die ungleichmäßige Formierung bedingt sein muß. — Die erreichbaren Nutzeffekte waren unter diesen Umständen nur klein, naturgemäß besonders dann, wenn größere Stromdichten gewählt wurden. Diese betrugen 50—300 mA/cm². Die geschilderten Vorversuche zeigten aber schon in Übereinstimmung mit den Erfahrungen bei den Formierungen die Überlegenheit der mit neutralen oder schwach sauren Lösungen gefüllten Ventilzellen. Auf die Wiedergabe der zahlreichen Meßserien muß verzichtet werden. Es seien nur einige charakteristische Beispiele herausgegriffen. In verdünnter Phosphor- und Arsensäure wurden bei ~ 20° Nutzeffekte von 45 bzw. 30% bestimmt.

Für vergleichbare Messungen war es unerlässlich, die Ventilzellen so stark zu kühlen, daß eine Erwärmung des Metalles bis zum Schmelzpunkt ausgeschlossen war. Daher wurden alle folgenden Versuche unter Eiskühlung durchgeführt.

Die Entwicklung der Ventilwirkung des Galliums in 0,1 mol.-Phosphorsäure zeigt die graphische Darstellung (Abb. 52). Die Verbesserung durch eine besondere vorherige anodische Formierung konnte erwiesen werden. Unter den aus dem Diagramm zu ersehenden Bedingungen wurde eine Steigerung des maximalen Nutzeffektes von 45 auf 60% erzielt. Überraschend ist die Unterlegenheit des Aluminiums, das unter denselben Voraussetzungen nur weniger als die Hälfte dieses Wertes erreicht. — Die an unformiertem Zink gemessenen Wirkungsgrade waren sehr viel kleiner, die an Indium und Thallium

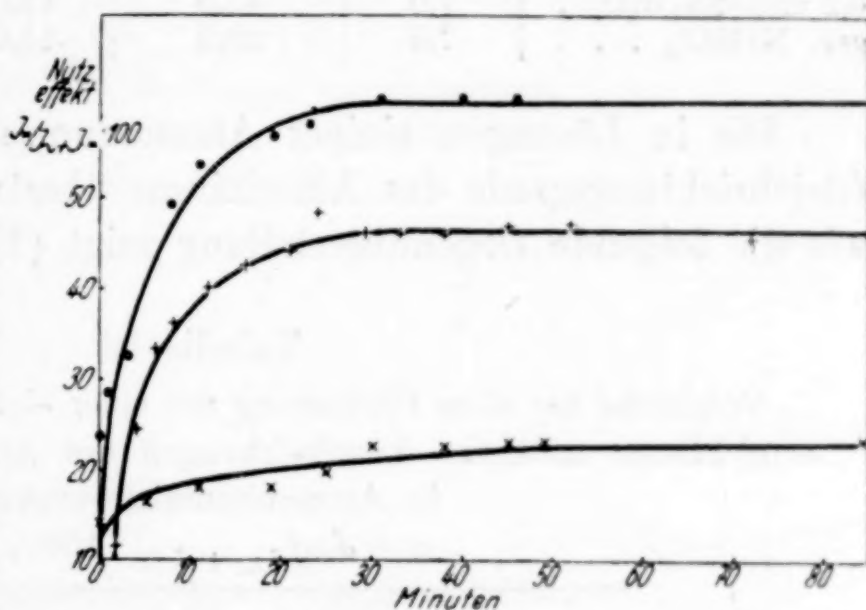


Abb. 52. Entwicklung der Ventilwirkung des Galliums ohne vorherige Formierung (+) u. nach anodischer Polarisation (10 Volt, 10 mA/cm², 30')

(●) in eisgekühlter 0,1 mol.-Phosphorsäure

$$J_d (= + \sim) = 150-170 \text{ mA/cm}^2.$$

Aluminium (x) nach gleichartiger anodischer Polarisation im selben Elektrolyten.

$$J_d (= + \sim) = 75-95 \text{ mA/cm}^2$$

gefundenen unbeträchtlich. In der folgenden Tabelle 12 sind einige Messungen an unformierten Elektroden zusammengestellt.

Tabelle 12

Vergleiche der ohne vorherige Formierung mit einer \sim -Spannung von 20 Volt erreichbaren Ventilwirkungen

$J/J_{\sim} + J$ in Prozenten

Elektrolyt	Zink	Aluminium	Gallium	Indium	Thallium
0,1 mol.- H_3PO_4 . .	4,5	8,3	46,0	0,5	0,7
0,2 mol.- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.	7,0	47,0	12,0	0,2	1,8
ges. NaHCl_3 . . .	7,5	29,0	14,0	0,6	3,0

Die in Lösungen einiger Ammoniumsalze gemessenen Strom-Gleichrichtungsgrade des Aluminiums übertreffen die des Galliums, wie die folgende Gegenüberstellung zeigt (Tabelle 13).

Tabelle 13

Vergleiche der ohne Formierung mit einer \sim -Spannung von 20 Volt erreichbaren mittleren Ventilwirkungen des Aluminiums und Galliums in Ammoniumsalzlösungen

$\eta = J/J_{\sim} + J_{=} \cdot 100\%$

Elektrolyt	Aluminium	Gallium
Ges. $\text{NH}_4(\text{HCO}_3)$. . .	36	4,2
0,1 mol.- $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.	24	14
0,1 mol.- $(\text{NH}_4\text{OOC})_2$. .	26	0,5

Bemerkenswert ist die $\sim 12\%$ betragende Ventilwirkung des Thalliums in 0,2 n-Ammoniumchloridlösung, die deshalb untersucht wurde, weil sie wegen der Schwerlöslichkeit des Thallium I-chlorids erwartet werden konnte. — In diesem Zusammenhang wurde wegen der Fällbarkeit des Gallium III-ions mit Kalium-hexacyano-ferroat auch die Ventilwirkung des Metalles in 0,2 n-Lösungen dieses Reagenses mit und ohne Salzsäurezusatz geprüft. Sie betrug indes nur $\sim 1\%$ in der neutralen Lösung, während sie in der sauren nicht nachweisbar war.

3. Die Spannungsnutzeffekte

Es wurden nun noch die Ventilwirkungen des Aluminiums und Galliums nach vorheriger anodischer Formierung — gewöhnlich mit einer 5 mAmp./cm² betragenden Stromdichte — bis zu verschiedenen Spannungen studiert. Einige dieser Messungen sind in der Tabelle 14 zusammengestellt.

Tabelle 14

Ventilwirkungen des anodisch formierten Galliums
in verschiedenen Elektrolyten unter Eiskühlung

Elektrolyt	Formierungs-			Gleich- richtungsgrad Volt = / Volt \sim · 100
	Spannung Volt	Stromdichte mAmp./cm ²	Dauer Minuten	
0,04 n-Na ₂ SO ₄	40	5	120	3,5
ges. NaHCO ₃	35	2,5	210	50,0
ges. NaHCO ₃	60	5	10	58,0
0,1 mol.-Na ₂ B ₄ O ₇	80	5	15	22,0
0,1 mol.-H ₃ PO ₄	50	5	45	48,0
0,1 mol.-H ₃ AsO ₄	65	5	30	30,0
Vergleichbare Messungen an Aluminium				
ges. NaHCO ₃	60	5	10	50,0
0,1 mol.-H ₃ PO ₄	50	5	10	13,0

Die Formierungszeiten sind beim Gallium im allgemeinen größer als beim Aluminium. Die Nutzeffekte unterscheiden sich in der vorher schon festgestellten Weise. Der Einfluß der Formierung auf die Ventilwirkung des Aluminiums und Galliums in der Natriumbicarbonatlösung ist beträchtlich. Die erreichbaren Nutzeffekte betragen in beiden Fällen 67% statt 10% bzw. 27%. — In der verdünnten Phosphorsäure findet die Ausbildung der Sperrschicht am Gallium hingegen auch bei der Wechselempolarisation derart gut statt, daß sich die besten Wir-

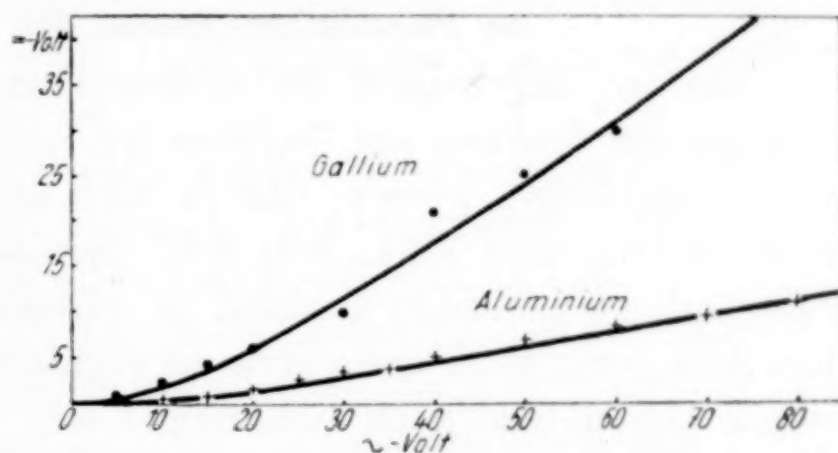


Abb. 53. Ventilwirkung des Aluminiums und Galliums in eisgekühlter 0,1 mol. H₃PO₄ nach vorheriger Formierung mit einer Stromdichte von 5 mA/cm² bis 50 Volt Spannung

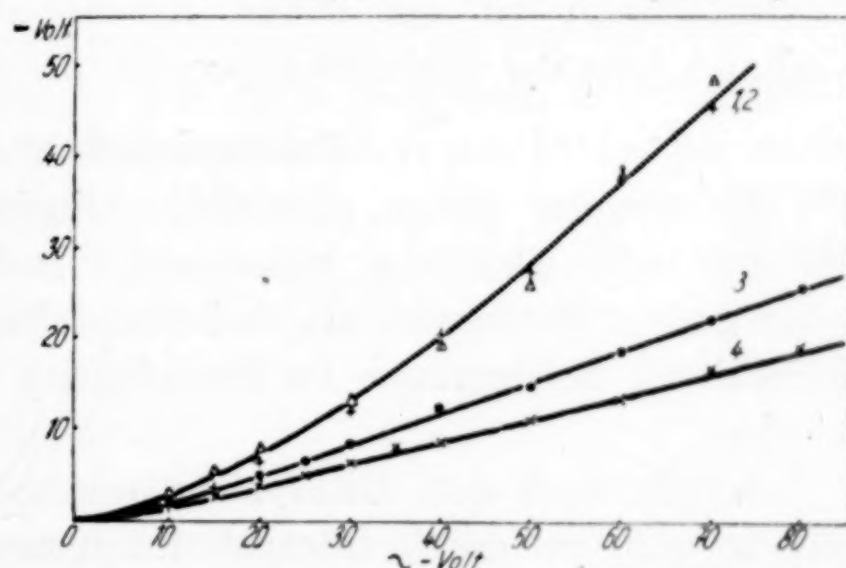


Abb. 54. Ventilwirkungen des Aluminiums und Galliums nach anodischen Formierungen in verschiedenen Elektrolyten unter Eiskühlung

1. Ga (+) } NaHCO₃ ges.; Form. 60 V
 2. Al (Δ) }
 3. Ga/0,1 mol. H₃AsO₄; Form. 65 V
 4. Ga/0,1 mol. Na₂B₄O₇; Form. 80 V

$J_d = 5 \text{ mA/cm}^2$

kungsgrade nicht unterscheiden, während dies beim Aluminium der Fall zu sein scheint.

Die Abhängigkeit der Gleichspannungen von den an die formierten Gleichrichter gelegten Wechselspannungen ist für einige Elektrolyte graphisch dargestellt worden (Abb. 53, 54). Die Kurven sind sämtlich durch geringe Anstiege ausgezeichnet. Bei etwa 30 ~-Volt erreichen die Nutzeffekte die höchsten Werte, um alsdann bei weiterer Spannungssteigerung nahezu konstant zu bleiben. — Durch das beobachtete Verhalten des Aluminiums, besonders in Phosphor- und Arsensäure, in denen es dem Gallium beträchtlich unterlegen ist, finden die von GÜNTHERSCHULZE¹⁾ durchgeführten Messungen ihre Bestätigung.

XII. Folgerungen für die Stellung des Galliums im Periodischen System der Elemente

Aus den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung kann hinsichtlich der Stellung des Galliums im Periodischen System der Elemente geschlossen werden, daß es nach seinen mechanischen Eigenschaften teils dem Zink, teils dem Germanium nahe steht. — Die Fähigkeit, im kolloiden Zustand zu existieren, hat das Gallium mit dem Zink gemeinsam und dürfte sie ebenfalls mit dem edleren Indium teilen, dessen Sole noch beständiger sein werden. — Das geprüfte elektrochemische Verhalten des Galliums ist hingegen dem des Aluminiums äußerst ähnlich, und es ist zu erwarten, daß sich das Gallium darin vom Germanium nicht wesentlich unterscheidet. — Bemerkenswert ist die kleine Kristallisationsgeschwindigkeit des Galliums nahe der Schmelztemperatur, die spezifisch zu sein scheint.

Zusammenfassung

Es wurden einige metallische Eigenschaften des Galliums, Indiums und Thalliums untersucht. Insbesondere konnte durch quantitative Messungen die Zwischenstellung des Spitzenelementes der dritten Nebengruppe im Periodischen System näher bestimmt werden.

1. Die nach dem Ritzverfahren von Mosz ermittelten Härten wurden mit den durch Interpolationen aus den bekannten Werten der Nachbarelemente erhältlichen verglichen. Durch quantitative Bestimmungen nach MARTENS wurden genauere Zahlen erhalten, die folgende Härteproportion ergaben:

$$H_{\text{Ga}} : H_{\text{In}} : H_{\text{Tl}} = 2,9 : 1,0 : 1,1 .$$

¹⁾ A. GÜNTHERSCHULZE, Arch. Elektrotechn. 3 (1914), 43.

Die für die Ritzproben erforderlichen Metallspiegel wurden nach einem einfachen, näher erläuterten Verfahren hergestellt. Der Druckeinfluß und die Beziehung zwischen der Härte und der Leitfähigkeit wurden diskutiert.

2. Ein Vergleich der Walzfähigkeiten ergab die außerordentlich überlegene Duktilität der ausgesprochen plastischen Metalle Indium und Thallium gegenüber dem spröden Gallium, dessen Formbarkeit selbst in der Nähe seines Erstarrungspunktes minimal ist.

3. Es wurde ein Verfahren zur Herstellung von Einkristalldrähten niedrig schmelzender Metalle beschrieben. Die am Gallium durchgeführten Festigkeitsproben ergaben Werte, die den am Zink erhaltenen ähnlich sind.

4. Es konnte die Schweißbarkeit des Galliums erwiesen werden, die — im Gegensatz zu derjenigen des Indiums und Thalliums nur beschränkt möglich — unter Oxydationsausschluß durch Eintrag flüssigen Metalles erzielbar ist.

5. Die an nichtmetallischen Stoffen gefundenen Gesetzmäßigkeiten der Erstarrungsgeschwindigkeit dürften nach den am Gallium durchgeführten Messungen auch für Metalle gültig sein. Es wurde die Konstanz der in der Zeiteinheit erfolgenden linearen und kubischen Kristallisation bei bestimmter Temperatur festgestellt und die Abhängigkeit ihres Fortschrittes vom Querschnitt sowie der Unterkühlung studiert. Das anscheinend besondere Verhalten der Elemente wurde diskutiert.

6. Das Gallium ließ sich mechanisch nur bis zu gröberen Emulsionen dispergieren. Auf elektrochemischem Wege war hingegen sogar seine Kolloidsynthese möglich. Die dafür geeigneten experimentellen Anordnungen wurden beschrieben; insbesondere eine für leichtschmelzbare Metalle geeignete „Schrotelektrode“. — Die mit Niedrig- und Hochspannung erhältlichen Sole wurden analysiert. Für die Bestimmung des jodometrisch erfaßbaren Metallgehaltes eignete sich auch ein näher erläutertes Dilatometer. — Das kolloide Gallium fiel durch seine Reaktionsträgheit auf.

7. Es wurde das anodische Verhalten des Galliums in alkalischen, sauren und neutralen Elektrolyten untersucht, und die Leitfähigkeitsabnahme während der Polarisierung wurde messend verfolgt.

8. Der Verlauf der Formierung der in Betracht gezogenen dreiwertigen Metalle durch elektrochemische Oxydation wurde studiert, indem die Potentialanstiege sowie die Knick- und Höchstspannungen registriert wurden. Außerdem wurde die kathodische Stromdurch-

lässigkeit des anodisch formierten Galliums bestimmt. — Die Untersuchungen erstreckten sich u. a. auch auf das flüssige Metall.

9. Es wurden die Vorgänge bei der Wechsellpolarisation des Galliums einer Prüfung unterzogen, insbesondere wurde die in einer Säure verursachte Lösung des Metalls unter- und oberhalb des Schmelzpunktes messend verfolgt.

10. Die elektrochemische Reduktion des Indium III-oxyds und Thallium III-oxyds verlief mit bedeutenden Nutzeffekten, während das Gallium III-oxyd nur an Metallen großer Überspannung beschränkt reduzierbar war. Die Verläufe dieser Reaktionen wurden verfolgt und die Abhängigkeiten der Wirkungsgrade der Reduktionen von der Stromdichte untersucht. Die Erscheinungen bei den Reduktionen wurden beschrieben.

11. Die nach den nun vorliegenden elektrochemischen Befunden besonders vom Gallium zu erwartenden Ventilwirkungen konnten tatsächlich nachgewiesen werden, indem die Spannungs- und Stromgleichrichtungsgrade bestimmt wurden, die denen des Aluminiums zum Teil annähernd gleichen.

12. Es wurden die in gegenwärtiger Untersuchung erkannten Ähnlichkeiten des Galliums mit den im Periodischen System der Elemente benachbarten Metallen erörtert.

Die Studien über das Gallium, Indium und Thallium werden fortgesetzt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor des Chemischen Instituts der Universität Kiel, Herrn Professor Dr. O. DIELS, für die stets großzügige Bewilligung von Mitteln, insbesondere zur Anschaffung des Galliums, aufrichtig zu danken; ebenfalls Herrn Professor Dr. O. MUMM für die jederzeit freundliche Bereitstellung des wissenschaftlichen Gerätes der Anorganischen Abteilung. — Für die kostenlose Überlassung des in dieser Untersuchung erforderlichen Indiums fühle ich mich Herrn Direktor Dr. H. VOLQUARTZ, Homburg (Ndrh.) sehr verbunden. — Zu besonderem Dank bin ich der Chemischen und Physikalischen Versuchsanstalt der Marine, Kiel, für die bereitwilligste Zurverfügungstellung einiger wertvoller Apparate verpflichtet.

Kiel, Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität, den 25. Februar 1938.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Mai 1938.

Die Bestimmung von Ausdehnungskoeffizienten nach der Pulver- und der Drehkristall-Methode

VON M. STRAUMANIS UND A. IEVINŠ

Unter Mitarbeit von K. KARLSONS

Mit einer Abbildung im Text

Die früheren Methoden

Zur Bestimmung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind eine Reihe von mehr oder weniger präzisen Methoden entwickelt worden. Zur Übersicht seien hier die Hauptmethoden angeführt: erstens sind es solche, wo in Abhängigkeit von der Temperatur die Länge des Stabes aus betreffendem Material direkt gemessen wird. Obgleich die Methode verhältnismäßig genaue Resultate liefert, so sind hierzu ziemlich lange Stäbe notwendig¹⁾. Die Verlängerung des Versuchsmaterials, z. B. von Kristallen, kann aber auch indirekt gemessen werden, so durch Kapazitätsänderung, wenn mit dem sich dehnenden Kristall eine Kondensatorplatte gekoppelt ist²⁾, oder auf optischem Wege nach der Interferenzmethode von FIZEAU-ABBE-PULFRICH³⁾. Bei hoher Präzision können hier noch Objekte bis zu 5 mm herab untersucht werden. Ist das Untersuchungsmaterial noch feiner, z. B. ein Kristallpulver, so können weiter zur Bestimmung der Ausdehnung verschiedene Methoden verwandt werden, wo mit Pyknometern, Volumetern und Dilatometern gearbeitet wird. Diese Methoden sind aber weniger genau⁴⁾.

¹⁾ GRAY, Chem. and Metallurg. Eng. 21 (1919), 327; P. HIDNERT, Sci. Pap. Bur. Stand 17 (1922), 91.

²⁾ A. EUCKEN u. W. DANNÖHL, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40 (1934), 814.

³⁾ H. ADENSTEDT, Ann. Physik 26 (1936), 69; E. GRÜNEISEN, Handb. d. Physik: GEIGER-SCHEEL, Bd. X.

⁴⁾ G. P. BAXTER u. C. C. WALLACE, J. Amer. chem. Soc. 38 (1916), 259; A. HENGLEIN, Z. physik. Chem. 115 (1925), 91; W. KLEMM, W. TILK u. S. MÜLLENHEIM, Z. anorg. allg. Chem. 176 (1928), 1; W. KLEMM, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 34 (1928), 523; G. JONES u. F. C. JELEN, J. Amer. chem. Soc. 57 (1935), 2532.

Zuletzt müssen die röntgenographischen Methoden erwähnt werden, die besonders in letzter Zeit immer mehr zur Geltung kommen. Das hat natürlich seinen Grund, denn diese Methoden sind weder von der Form noch von der Größe der Kristalle abhängig¹⁾. Es sind hierbei keine speziell hergestellten Versuchsobjekte nötig, es kann direkt das vorliegende kristalline Pulver verwandt werden. Dieselben Bestimmungen können aber auch mit den Methoden der zweiten Gruppe durchgeführt werden, doch erhält man dort nur die mittleren kubischen Ausdehnungskoeffizienten, aus denen die linearen nur in dem Falle berechnet werden können, wenn das Kristallpulver dem kubischen System angehört. Ist somit das zu untersuchende feine Kristallpulver niedriger symmetrisch, so bleibt nur eine Methode übrig — die röntgenographische, denn sie erlaubt hier, den Koeffizienten in Richtung jeder Achse zu bestimmen. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens ist, daß nur wenige Milligramm des Stoffes nötig sind, ein großes Temperaturintervall zur Verfügung steht, die Messungen genau ausfallen und mit den optischen gut übereinstimmen, wie das z. B. JAY zeigen konnte²⁾.

Auch alle anderen Einwände, die gegen diese Methode erhoben worden sind, haben sich als unbegründet erwiesen³⁾.

Nun ist aber die Anwendung der röntgenographischen Methode in ihrer bisherigen Entwicklung begrenzt: sie versagt in den Fällen, wenn aus irgendwelchen Gründen keine größeren Temperaturintervalle zur Verfügung stehen und wenn bei nicht kubischen Kristallpulvern mit größeren Gitterkonstanten Indizierungsschwierigkeiten auftreten. Weitere Nachteile der Methode sind, daß bei höherer Temperatur besonders die Interferenzringe hoher Ordnungen verwaschen sind und schwach ausfallen und man deshalb zur Berechnung der Konstanten auf die ungünstigen niedrigen Ordnungen angewiesen ist; die Messungen sind somit mit größeren Fehlern verbunden. Hinzu kommt noch der Fehler, der bei der Bestimmung der Temperatur des Präparates entsteht. Zuletzt kann der Ausdehnungskoeffizient bei Zimmertemperatur nur dann berechnet werden, wenn dessen Abhängigkeit von der Temperatur bekannt,

¹⁾ H. D. MEGAW, Proc. Roy. Soc. Ser. A **142** (1933), 198.

²⁾ H. A. JAY, Proc. Roy. Soc. Ser. A **142** (1933), 237; **143** (1934), 465; Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **86** (1933), 106.

³⁾ F. ZWICKY, Proc. Nat. Sci. Wash. **15** (1929), 253, 816; A. GOETZ u. R. C. HERGENROTHER, Physic. Rev. **40** (1932), 137, 643.

oder die ganze Kurve aufgenommen worden ist. Wie man jetzt zu genauen Ausdehnungskoeffizienten feinkristalliner niedrigsymmetrischer Pulver gelangen kann, soll hier beschrieben werden.

Das neue Verfahren

Alle die genannten Schwierigkeiten können durch Anwendung von Methoden, die scharfe Interferenzen und sehr genau reproduzierbare Gitterkonstanten liefern, überwunden werden. Denn hierdurch wird bei linienreichen Stoffen das Zusammenfließen von Linien verhindert, und das zu untersuchende Temperaturintervall kann deshalb wesentlich vermindert werden. Da nunmehr bei niedrigerer Temperatur auch die hohen Ordnungen scharf ausfallen, so bleibt die Bestimmungspräzision mindestens dieselbe. Ein weiterer sehr wesentlicher Vorteil ist der, daß keine besonderen Erhitzungskameras nötig sind; man kann mit den gewöhnlichen Präzisionskameras auskommen, das Arbeiten in Thermostaten ist aber hierbei unerläßlich. Doch ist damit auch ein Vorteil verbunden: die Temperatur des Präparates ist genau bekannt.

Sind die Diagramme sehr linienreich, so können DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen kaum ausgewertet werden, es bleibt nichts anderes übrig, als Drehkristallaufnahmen herzustellen; hier erzielt man bei Anwendung des Thermostaten noch einen weiteren Vorteil, es läßt sich nämlich die Ausdehnung auch solcher Substanzen bestimmen, die in minimalen Mengen vorliegen: zur Ausführung der Messungen genügen Kriställchen, die sogar weniger als 0,1 mm dick und etwa 0,5 mm hoch sind.

Das Arbeiten in Thermostaten kann nicht als ein Nachteil des Verfahrens angesehen werden, denn in Zukunft werden alle Präzisionsbestimmungen von Gitterkonstanten wegen der immer höher steigenden Genauigkeit der DEBYE-SCHERRER-Methode bei konstanter Temperatur durchgeführt werden. Man braucht nur die Aufnahme bei einer anderen Temperatur zu wiederholen, um zu 2 Konstanten zu gelangen, der genauen Gitterkonstante und dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Durch die Kombination dieser beiden Bestimmungen wird die Bedeutung der bei einer konstanten Temperatur erhaltenen Gitterkonstante vergrößert, denn ihre Größe ist jetzt auch auf andere benachbarte Temperaturen leicht umrechenbar.

Der Nachteil der Methode ist, daß man mit den Messungen nur bis etwa $+70^{\circ}\text{C}$ hinauf kommen kann, denn die allgemeine Schwärzung des photographischen Films nimmt bei dieser Tem-

peratur sehr stark zu. Will man höher gehen, so können natürlich Hochtemperaturkameras angewandt werden; das Verfahren verliert dann aber seine Vorzüge und wird den übrigen röntgenographischen Methoden gleich.

Zur Durchführung der Aufnahmen im Thermostaten eignet sich am besten die sehr präzise Methode der Verfasser¹⁾. Nach dieser Methode werden alle Fehler, die bei DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen vorkommen, bis aufs äußerste zurückgedrängt, um zu den genauen fehlerfreien Glanzwinkeln und folglich auch zu ebensolchen Gitterkonstanten zu gelangen. Das wird auf 3 Wegen erreicht: 1. Um scharfe Linien zu erzeugen, werden höchstens 0,2 mm dicke Stäbchenpräparate benutzt; diese lassen sich herstellen, indem das zu untersuchende, möglichst feinkörnige Präparat auf ein 0,05—0,08 mm dickes, mit einem nicht trocknenden Leim bestrichenes Stäbchen aus Lindemannglas gleichmäßig aufgetragen wird. Solche Präparate sind für Röntgenstrahlen auch dann fast vollständig durchlässig, wenn sie die schwersten Elemente enthalten. Da nun die an und für sich kleine Absorptionskorrektur mit steigenden Glanzwinkeln noch abnimmt, zur Berechnung der Gitterkonstanten aber nur die letzten Linien ins Gewicht fallen, so brauchen die gefundenen Glanzwinkel überhaupt nicht auf Absorption korrigiert zu werden. Natürlich muß das Stäbchenpräparat möglichst gut zentriert sein; die Zentrierung erfolgt deshalb unter einem Mikroskop. Alle diese Maßnahmen helfen nicht, wenn sich das Präparat nicht genau in der Mitte des Filmzylinders befindet. Deshalb wurden 2. durch entsprechende Umbildung des Kameradeckels Vorkehrungen getroffen, die sich zu überzeugen erlauben, ob das rotierende Präparat mit der Achse des Filmzylinders zusammenfällt. Die einmal eingestellte Kamera läßt sich dann unbedenklich für alle weiteren Messungen gebrauchen. Um den Einfluß der Filmschrumpfung und den der ungenauen Kenntnis des Kameradurchmessers zu umgehen, wurde 3. der Film auf eine neue Art in die Kamera eingesetzt. Bei jedem rotierenden DEBYE-Präparat verteilen sich die Interferenzen auf dem Film vollständig symmetrisch zum Eintritts- (große ϑ) und zum Austrittspunkt (kleine ϑ) des Primärstrahles. Um diese beiden Liniensysteme zusammenhängend auf einem Film zu erhalten, wird dieser in die Kamera so eingesetzt, daß sich die Enden des Filmes unter einem Winkel von etwa 90°

¹⁾ A. IEVINŠ u. M. STRAUMANIS, Z. physik. Chem. Abt. B **33** (1936), 265; **34** (1936), 402; M. STRAUMANIS u. A. IEVINŠ, Z. Physik **98** (1936), 461; M. STRAUMANIS und O. MELLIS, Z. Physik **94** (1935), 184.

zum Primärstrahl befinden. Hierdurch wird ein sehr großer Vorteil erreicht, denn die Entfernung zwischen den Punkten auf dem Film, um die sich die Interferenzen des eintretenden und austretenden Strahles symmetrisch gruppieren, ist genau gleich der Hälfte des effektiven Filmumfanges (180°), vorausgesetzt, daß der senkrechte Schnitt zum Filmzylinder nicht wesentlich von der Kreislinie abweicht. Durch Vermessung der DEBYE-Ringe läßt sich dann der genaue Halbmesser des Filmzylinders bestimmen. Die Filmschrumpfung und der Kameradurchmesser spielen hierbei keine Rolle, da der Filmdurchmesser während der Messung aus dem Film selbst berechnet werden kann. Damit ist eine weitere Fehlerquelle bei DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen auf ein Minimum zurückgedrängt; Eichmarken und Bezugssubstanzen werden überflüssig. Zur Auswertung der erhaltenen Präzisionsfilme ist nur die Kenntnis der Wellenlänge notwendig; die Methode ist somit gewissermaßen eine absolute. Da die Filme im Gegensatz zu den früheren ein asymmetrisches Aussehen besitzen, so ist von Halla und Mark¹⁾ die Methode als „asymmetrische“ bezeichnet worden. Obgleich die Genauigkeit des Verfahrens nicht nur durch neuartiges Einsetzen des Films allein bedingt ist, so halten wir es doch für möglich, diese Benennung als treffende Bezeichnung des ganzen Verfahrens beizubehalten.

Die Präzision der Methode ist hoch: die berechneten Konstanten unterscheiden sich voneinander etwa um 1 in der vierten Stelle nach dem Komma; wird aus mehreren Aufnahmen und Messungen der Mittelwert gezogen, so fällt der Fehler schon auf die fünfte Stelle. Die beim NaCl erreichte Genauigkeit beträgt im letzten Fall ungefähr 1:200 000 oder 0,0005%²⁾. Noch höher ist sie in einzelnen Fällen, z. B. beim Aluminium, wenn es gelingt, sehr dünne Stäbchenpräparate herzustellen³⁾. Auch mit anderen Verbindungen [TiCl, As₂O₃, Pb(NO₃)₂] durchgeführte Messungen ergaben sehr gute Resultate⁴⁾. Diese Ergebnisse können dabei in verhältnismäßig kleinen Kameras, mit einem Durchmesser von 57,4 mm erzielt werden. Selbstverständlich muß in allen diesen Fällen bei konstanter Temperatur in Thermostaten gearbeitet werden. Aus 2 Aufnahmen

¹⁾ F. HALLA u. H. MARK, Röntgenographische Untersuchung von Kristallen, S. 177, Leipzig 1937, J. A. Barth.

²⁾ M. STRAUMANIS u. A. IEVINŠ, Z. Physik **102** (1936), 353.

³⁾ A. IEVINŠ u. M. STRAUMANIS, Z. physik. Chem. Abt. B **33**, 265; **34** (1936) 402.

⁴⁾ Dieselben, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.], **94** (1936), 440.

desselben Präparats bei 2 verschiedenen Temperaturen läßt sich aus den erhaltenen Gitterkonstanten der Ausdehnungskoeffizient der ge-

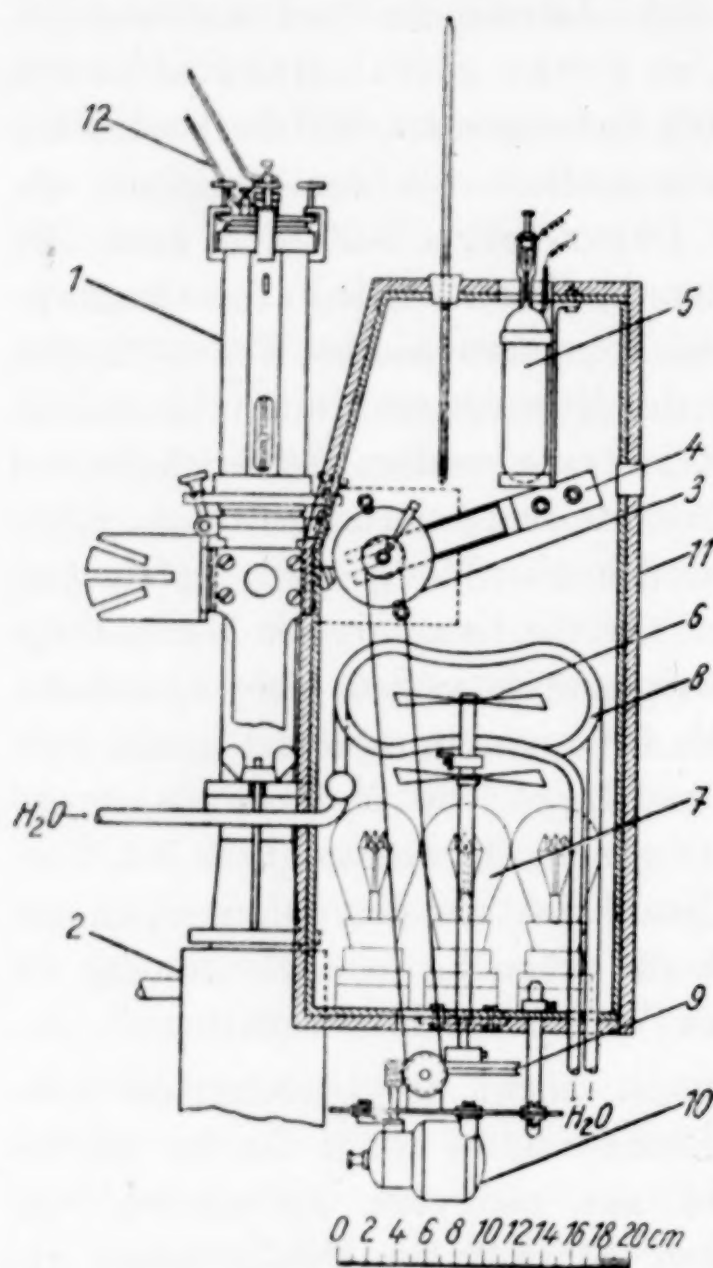


Abb. 1

Thermostat für Röntgenuntersuchungen

- 1 = SEEMANN-Röntgenrohr,
- 2 = Diffusionspumpe,
- 3 = Aufnahmekamera, 4 = Kamerahalter,
- 5 = Hg-Temperaturregler,
- 6 = Luftschrauben, 7 = Lampenheizung,
- 8 = Cu-Kühlschlangen,
- 9 = Riemenscheibe zum Antrieb der Luftschrauben,
- 10 = Motor zum Drehen des Präparates,
- 11 = Tür des Thermostaten,
- 12 = Heiz- und Hochspannungszuleitung

laubt, die Kamera an- und abzuschrauben. Zur Beobachtung der Tätigkeit der Kamera ist vorn in deren Höhe noch ein Cellophan-doppelfenster angebracht.

brauchten Verbindung berechnen. Die Versuche zeigten, daß hierzu schon in vielen Fällen ein Temperaturunterschied von 10° genügt. Das Verfahren läßt sich ohne Schwierigkeiten auch auf Drehkristallaufnahmen ausdehnen. Da ein Thermostat für die genannten Aufnahmen unseres Wissens bisher noch nicht benutzt worden ist, so soll er hier beschrieben werden.

Der Thermostat für Röntgenuntersuchungen

Der Luftthermostat wurde direkt ans Fenster der Röntgenröhre nach SEEMANN angeschraubt, wie aus Abb. 1 ersichtlich. Die Konstruktion des Thermostaten ist so einfach, daß sie aus der Zeichnung nebst Unterschrift zu verstehen ist.

Der Thermostat wurde aus 5 mm dicken Sperrholzbrettern hergestellt, mit dickem Filz überzogen und zuletzt von außen mit 4 mm Pappe bedeckt. Rechts in der ganzen Höhe ist die Türe angebracht. Außerdem befindet sich hinten links (auf der Zeichnung punktiert) eine kleine Türe, die erlaubt,

Ein kräftiger Luftstrom war nötig, um eine gleichmäßig Temperaturverteilung im Thermostaten zu erreichen. Die Luftschrauben machten deswegen etwa 1000 Umdrehungen in der Minute. Aus denselben Gründen mußte der Thermostat von der Wirkung des Kühlwassers der Röntgenröhre möglichst isoliert werden. Der Kameralhalter konnte deshalb nicht wie üblich an die Röhre angeschraubt, sondern mußte an die Wand des Thermostaten, vom Kühlwasser wärmeisoliert, angebracht werden. Der Quecksilberregler schaltete den Hilfsheizstrom ein, wenn sich die Temperatur um $0,1-0,3^{\circ}$ gesenkt hatte. Die Temperaturänderungen in der Mitte der massiven Kameras waren aber, wie wir uns durch tagelange Versuche überzeugen konnten, etwa 10 mal kleiner und überstiegen nicht $0,03^{\circ}$. Solch eine Temperaturkonstanz ist aber durchaus nötig, denn bei einer Temperaturänderung von $0,1^{\circ}$ ändert sich die Gitterkonstante meist schon um mehrere Einheiten in der fünften Stelle. Die Temperatur in der Mitte der Kamera entsprach aber niemals genau der des Thermostaten. Dort wurde die Temperatur deshalb immer nach Beendigung der Aufnahme noch besonders bestimmt¹⁾.

Für Arbeiten unterhalb der Zimmertemperatur ist im Thermostaten noch eine Kühlvorrichtung eingebaut, die aus zwei parallel geschalteten Systemen aus Kupferrohr (Durchmesser 7 mm) besteht, in denen sich die Kühlflüssigkeit in entgegengesetzten Richtungen bewegt, um eine möglichst gleichmäßige Temperaturverteilung zu erreichen. Als Kühlflüssigkeit diente gewöhnlich Leitungswasser.

Zur Durchführung einer Aufnahme im Thermostaten wurde zuerst die Kamera mit dem eingesetzten Film in den Röntgenstrahl eingestellt, das Rohr ausgeschaltet und die Kamera mehrere Stunden, gewöhnlich über Nacht, bei konstanter Temperatur getempert, damit sich die Länge des Films während der später folgenden Exposition nicht mehr ändern könnte. Erst am anderen Morgen wurde das Röntgenrohr eingeschaltet und die Aufnahme, ohne die Thermostattür zu öffnen, zu Ende geführt. Zuweilen mußte das Tempern der Kamera in Hilfsthermostaten, vom Röntgenrohr gesondert, durchgeführt werden.

Die Ausdehnungskoeffizienten

Die Leistungsfähigkeit der Methode wurde am NaCl und am Al geprüft. Die Resultate sind in den Tabellen 1 und 2 niedergelegt. Der Koeffizient α konnte aus der Formel

$$a_{t_2} = a_{t_1} + \alpha a_{t_1} (t_2 - t_1)$$

¹⁾ Versuche in Wasserthermostaten werden gegenwärtig unternommen.

berechnet werden:

$$\alpha = \frac{a_{t_2} - a_{t_1}}{a_{t_1} (t_2 - t_1)}$$

wo a_t die Gitterkonstante bei entsprechender Temperatur bedeutet.

Tabelle 1
Ausdehnungskoeffizient des NaCl¹⁾ (zwischen 15—70° C) Cu-Strahlung

Film Nr.	$t_2 - t_1$	a_t	$\alpha \cdot 10^6$	$\alpha \cdot 10^6$ aus der Literatur
460— 461, 560	44,63	5,63865 5,62848	40,49	40,39 FIZEAU ²⁾
452— 563	22,50	5,63390 5,62875	40,66	40,3 GEISS ³⁾ 40,5 EUCKEN und DANNÖHL ⁴⁾
460— 457	52,65	5,63865 5,62662	40,61	
460— 563	43,95	5,63865 5,62870	40,22	
Mittelwert 40,49				

Dieser Mittelwert steht den im Schrifttum angeführten sehr nahe.

Tabelle 2
Ausdehnungskoeffizient des reinsten Al⁵⁾ (99,998‰; zwischen 20—50° C)
Cu-Strahlung

Film Nr.	$t^\circ \text{C}$	a_t	$\alpha \cdot 10^6$	$\alpha \cdot 10^6$ aus der Literatur
492— 472	47 22,50	4,04348 4,04119	23,13	22,58 [Al 99,95; Si 0,014; Fe 0,015‰] ⁶⁾ 23 [Al 99,66; Si 0,13; Fe 0,21‰] ⁷⁾
598— 596, 597	44,30 25,60	4,04327 4,04151	23,29	22,9 [Al 99,8‰] ⁸⁾
484, 492— 529, 542, 534	46,90 23,10	4,04350 4,04124	23,49	23,19 ⁹⁾ 22,5 } Handelsaluminium ¹⁰⁾ 23,4 }
598— 599	44,30 25,85	4,04327 4,04153	23,33	
Mittelwert 23,31				

¹⁾ Über die Gitterkonstante des NaCl vgl. M. STRAUMANIS u. A. IEVINŠ, Z. Physik **102** (1936), 353.

²⁾ H. FIZEAU, Compt. rend. **64** (1867), 314.

³⁾ W. GEISS, Ann. Physik **76** (1925), 403.

⁴⁾ A. EUCKEN u. W. DANNÖHL, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40** (1934), 814.

⁵⁾ Über die Gitterkonstante des Al vgl. A. IEVINŠ u. M. STRAUMANIS, Z. physik. Chem. Abt. B **33** (1936), 265; **34** (1936), 402.

⁶⁾ P. HIDNERT, Sci. Pap. Bur. Stand. **19** (1925), 497.

⁷⁾ Staatliches Materialprüfungsamt, Z. Metallkunde **20** (1928), 14.

⁸⁾ G. SHINODA, Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. A **16** (1933), 193.

⁹⁾ R. BUFFINGTON u. W. M. LATIMER, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926), 2305.

¹⁰⁾ H. EBERT, Z. Physik **47** (1928), 719.

Für den Ausdehnungskoeffizienten des Al findet man dagegen schon sehr verschiedene Angaben, wie das aus der Tabelle 2 zu ersehen ist.

Die geringen Schwankungen des von uns mit verschiedenen Präparaten und Kameradurchmessern erhaltenen Koeffizienten α und deren ziemlich gutes Übereinstimmen mit den Messungen anderer berechtigten uns zur Annahme, daß die hier beschriebene Methode den übrigen mindestens gleichkommt, wenn nicht sie übertrifft.

In der Tabelle 3 sind die Ausdehnungskoeffizienten weiterer kubischer Stoffe wie LiF, LiCl, NaBr, TlCl und TlBr angeführt und mit den früher erhaltenen verglichen. Alle genannten Stoffe wurden in einer möglichst reinen Form für die Aufnahmen hergestellt. Als Ausgangsstoff für die Li-Verbindungen diente Li_2CO_3 puriss. Merck, das in reinster HCl gelöst und mit ebensolchem $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ gefällt wurde. Nach zweimaligem Auswaschen und Umkristallisieren konnten im Karbonat keine Ca^{++} , Mg^{++} und Fe^{+++} mehr nachgewiesen werden. Durch Auflösen des Li_2CO_3 in HCl wurde das Chlorid und durch Fällern mit Ammoniumfluorid das LiF dargestellt. Letzteres war ein sehr feines Pulver, in dem nur Spuren von Na spektroskopisch nachgewiesen werden konnten. Um scharfe Interferenzen zu erhalten, wurde es auf 750° erhitzt. Zum Arbeiten dienten Pt-Gefäße.

Tabelle 3

Ausdehnungskoeffizienten des reinsten LiF, LiCl, NaBr, TlCl und TlBr
(zwischen $15-60^\circ\text{C}$)

Film Nr.	t°	α_t	$\alpha \cdot 10^6$	$\alpha \cdot 10^6$ aus der Literatur
LiF				
668	46,22	4,02097		
675	14,57	4,01663	34,14	
668	46,22	4,02097		
559, 664	26,36	4,01823	34,33	34 ¹⁾
673	59,44	4,02277		35,4 ²⁾
675	14,57	4,01663	34,07	
673	59,44	4,02277		
664, 559	26,36	4,01823	34,15	

Mittelwert 34,17

¹⁾ W. KLEMM, W. TILK u. S. MÜLLENHEIM, Z. anorg. allg. Chem. 176 (1928), 1; W. KLEMM, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 34 (1928), 523.

²⁾ A. EUCKEN u. W. DANNÖHL, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40 (1934), 814).

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Film Nr.	t°	a_t	$\alpha \cdot 10^6$	$\alpha \cdot 10^6$ aus der Literatur
LiCl ¹⁾				
641	59,15	5,13728		
630	26,96	5,12970	44,52	
607	47,40	5,13466		
630	25,96	5,12970	45,10	
634	47,30	5,13452		44 ²⁾
625	26,00	5,12963	44,76	
607	47,40	5,13461		
630	25,92	5,12969	44,65	
Mittelwert				44,76
NaBr ¹⁾				
670	59,27	5,96960		
675	26,38	5,96119	42,89	
670	59,27	5,96960		42,3 ²⁾
661	14,57	5,95837	42,16	
Mittelwert				42,52
TiCl				
695	58,98	3,84163		
679	26,41	3,83483	54,44	
695	58,98	3,84163		
684	14,47	3,83228	54,81	56 ²⁾
695	58,98	3,84163		52,83 ²⁾
681	26,41	3,83473	55,25	
695	58,98	3,84163		
679, 695	25,00	3,83449	54,80	
Mittelwert				54,57
TiBr				
668	58,52	3,98449		
686	14,50	3,97555	51,08	
689	46,43	3,98208		
686	14,50	3,97555	51,44	56 ²⁾
689	46,43	3,98208		50,86 ²⁾
682	26,41	3,97800	51,23	
689	46,43	3,98208		
629	25,99	3,97793	51,04	
Mittelwert				51,20

¹⁾ Über die Bestimmung der Gitterkonstanten hygroskopischer Stoffe vgl. A. IEVINŠ u. M. STRAUMANIS, Z. physik. Chem. Abt. B im Druck.

²⁾ W. KLEMM, W. TILK u. S. MÜLLENHEIM, Z. anorg. allg. Chem. 176 (1928), 1; W. KLEMM, Z. elektrochem. angew. physik. Chem. 34 (1928), 523.

³⁾ G. JONES u. F. C. JELEN, J. Amer. chem. Soc. 57 (1935), 2532.

Das TlBr wurde nach der Vorschrift von HÖNIGSCHMID und STRIEBEL hergestellt¹⁾. TlCl konnte spektroskopisch rein durch Fällen des Sulfates mit HCl und mehrfaches Umkristallisieren des Niederschlages erhalten werden.

Die in der Tabelle 3 von uns gefundenen Koeffizienten stimmen gut untereinander überein und unterscheiden sich nicht wesentlich, mit Ausnahme des TlBr, von denen anderer Forscher. KLEMM und Mitarbeiter finden nämlich für letztere Verbindung eine höhere Zahl, was zwar mit der Regel, daß bei Salzen mit gleichem Kation der thermische Koeffizient mit dem Durchmesser des Anions zunimmt, übereinstimmt. JONES und JELEN²⁾ finden aber, daß hier beim TlBr eine Ausnahme von der Regel besteht, denn sie kommen durch sorgfältige Messungen zu einem Koeffizienten, der mit dem von uns gefundenen gut übereinstimmt.

Während die Messung der Ausdehnung der eben betrachteten kubischen Stoffe auch durch andere Methoden möglich ist, so vergrößern sich die Schwierigkeiten bei diesen wesentlich, wenn man zu niedriger symmetrischen Stoffen übergeht. Das ist an den schwankenden Werten, die von verschiedenen Forschern erhalten worden sind, zu bemerken. So sind z. B. beim tetragonalen Zinn für die Ausdehnungskoeffizienten längs der beiden Achsen Werte gefunden worden, die sich bis zu 60% voneinander unterscheiden. Die von uns erhaltenen Koeffizienten waren aber sehr gut reproduzierbar, denn ein größerer Fehler bei der Temperaturbestimmung ist hierbei ausgeschlossen. Für die Aufnahmen wurde feinstes Sn-Feilicht, aus Sn „Kahlbaum“ hergestellt, benutzt. Zur Bestimmung der *a*- und *c*-Konstanten kamen bei Anwendung von Cu-K-Strahlung die günstig liegenden letzten Interferenzen 503 und 271 in Betracht. Aus den bei verschiedenen Temperaturen gefundenen Gitterkonstanten konnten dann die Ausdehnungskoeffizienten längs beider Achsen berechnet werden. Diese sind in der Tabelle 4 nebst den Werten aus der Literatur zu finden.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, stimmen unsere Zahlen gut mit denen von BRIDGEMAN überein. Letzterer hat mit großen Einkristallen — also nach einer sicheren Methode — gearbeitet. Den Resultaten von SHINODA, KOSSOLAPOW und TRAPESNIKOW, die sich

¹⁾ O. HÖNIGSCHMID u. H. STRIEBEL, Z. anorg. allg. Chem. **194** (1930), 293; O. HÖNIGSCHMID u. E. ZINTL, Liebigs Ann. Chem. **433** (1923), 216; G. P. BAXTER, Z. anorg. Chem. **50** (1906), 394.

²⁾ Vgl. JONES u. JELEN, l. c.

Tabelle 4
 Ausdehnungskoeffizienten des β Sn „Kahlbaum“ senkrecht und parallel zur
 c-Achse (zwischen 15—50° C)

Film Nr.	t°	a_t	$\alpha \cdot 10^6$	$\alpha \cdot 10^6$ aus der Literatur
Senkrecht zur c-Achse				
746, 748, 753, 758— 768	26,55 14,67	5,81969 5,81855	16,54	15,45 BRIDGEMAN ¹⁾
791— 746, 748, 753, 758	45,60 26,55	5,82157 5,81969	16,93	25,7 SHINODA ²⁾
764, 765— 746, 748, 753, 758	48,16 26,55	5,82181 5,81969	16,70	22,4 KOSSOLAPOW u. TRAPESENIKOW ³⁾
791— 768	45,60 14,67	5,82157 5,81855	16,78	
764, 765— 768	48,16 14,67	5,82181 5,81855	16,70	
746, 748, 753, 758— 792	26,55 13,97	5,81969 5,81846	16,80	
791— 792	45,60 13,97	5,82157 5,81846	16,90	
764, 765 792	48,16 13,97	5,82181 5,81846	16,82	
			16,77	
Parallel zur c-Achse				
791— 748, 758, 753	45,60 26,54	3,17705 3,17505	33,05	30,50 BRIDGEMAN ¹⁾
791— 768	45,60 14,67	3,17705 3,17411	29,95	45,8 SHINODA ²⁾
764, 765— 768	48,16 14,67	3,17748 3,17411	31,70	46,4 KOSSOLAPOW u. TRAPESENIKOW
791— 792	45,60 13,97	3,17706 3,17365	33,87	
			32,24	

so stark von BRIDGEMAN's und unseren Messungen unterscheiden, können wir durchaus nicht zustimmen; höchstwahrscheinlich sind ihnen größere Fehler bei ihren Messungen unterlaufen.

Zuletzt soll noch eine Ausdehnungsbestimmung beschrieben werden, die mit den bisherigen röntgenographischen und übrigen Methoden nicht durchführbar ist. Es handelt sich um das tetragonale, feinkristalline tiefblaue $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$. Wegen der ziemlich großen Gitterkonstanten ($a = 11,092$, $c = 4,365$, $c/a = 0,3935$) sind

¹⁾ P. W. BRIDGEMAN, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **60** (1925), 305.

²⁾ G. SHINODA, Mem. Coll. Sc. Kyoto Univ. Ser. A **16** (1933), 193.

³⁾ G. F. KOSSOLAPOW u. A. TRAPESENIKOW, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **97** (1936), 53.

die DEBYE-Aufnahmen so linienreich, daß die bisherigen röntgenographischen Methoden nicht in Betracht kommen. Zur Herstellung der Aufnahmen mußten deshalb einzelne Kriställchen, also das Drehkristallverfahren, angewandt werden¹⁾. Gearbeitet wurde mit Fe- und Ni-K α -Strahlung, denn hier konnten die ziemlich günstigen Interferenzen 880 und 970 zur Bestimmung von a und 772 (noch besser 664 mit Ni-Str.) zur Berechnung von c benutzt werden. Hierbei kamen wir ziemlich unerwartet zu der Feststellung, daß die a -Abstände verschiedener Kriställchen sich voneinander unterscheiden. Die Unterschiede übersteigen dabei bei weitem die möglichen Fehler, denn die Abweichungen lagen schon an der dritten Stelle nach dem Komma. Da nun wiederholte Aufnahmen mit demselben Kriställchen sehr gut reproduzierbar waren, so drängt sich die Folgerung auf: ein jedes Kriställchen der ziemlich komplizierten Verbindung $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ besitzt seine eigenen Gitterkonstanten²⁾. Wir glauben ferner mit der Behauptung nicht fehl zu gehen, daß auch die Gitterkonstanten von Kristallen aller übrigen Verbindungen sich voneinander unterscheiden. Wie stark die Abweichungen vom Mittelwerte sind, das wird allerdings vom Aufbau der Substanz abhängen: bei Elementen und einfachen Verbindungen wird sie kaum zu konstatieren sein, wohl aber bei komplizierten Verbindungen.

Dessen ungeachtet lassen sich mit zwei Kristallen die Ausdehnungskoeffizienten längs beider Achsen sehr gut bestimmen. Die Resultate der Berechnungen sind in der Tabelle 5 zu finden.

Tabelle 5

Ausdehnungskoeffizienten des $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ senkrecht und parallel zur c -Achse (zwischen 25—50°C). Drehkristallverfahren.

Größe des Kristalls: $\sim 0,1$ mm dick und 1 mm hoch

Film Nr.	t°	a_t	$\alpha \cdot 10^6$	Film Nr.	t°	a_t	$\alpha \cdot 10^6$
Senkrecht zur c -Achse				Parallel zur c -Achse			
912, 914—	26,45	11,09505	— 11,06	954, 955—	46,64	4,3814	150,02
913, 915—	46,78	11,09253		942	26,55	4,3677	
916, 917—	26,42	11,09094	— 10,64	978—	47,58	4,38061	146,92
919	46,76	11,08854		979, 982	27,08	4,36746	
Mittelwert — 10,85				980—	47,58	4,38097	
			979—, 982	27,08	4,36746		
				Mittelwert 149,29			

¹⁾ Über die Verwendung dieses Verfahrens zur Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten wird an anderer Stelle berichtet werden.

²⁾ A. MÜLLER, Nature **140** (1937), 1011.

Die Tabelle zeigt somit, daß der Ausdehnungskoeffizient in Richtung der *a*-Achse (großer Gitterabstand) negativ, in der Richtung der *c*-Achse (kleiner Gitterabstand) aber positiv und beträchtlich groß ausfällt. Mit steigender Temperatur findet deshalb trotzdem eine Vergrößerung des Volumens statt (*c/a* wächst):

$$\alpha_v = \alpha_c + 2\alpha_a$$
$$\alpha_v = 127,59 \cdot 10^{-6}.$$

Die Verfasser glauben durch vorliegende Darstellung eine präzise und zuverlässige Methode zur Bestimmung der Ausdehnung verschiedenster kristalliner Stoffe gegeben zu haben, die auch in den Fällen anwendbar ist, wo die anderen Methoden versagen. Sie reicht aber nur über ein beschränktes Temperaturintervall.

Dem Latvijas Kultūras Fonds sprechen wir hiermit für die gewährte Unterstützung unseren Dank aus.

Riga, Analytisches Laboratorium der Universität Lettlands.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. April 1938.

Über Phosphornitril-fluoride

Von O. SCHMITZ-DUMONT und H. KÜLKENS

Mit 4 Abbildungen im Text

Polymerisationsvorgänge, die zu einer Reihe wohl charakterisierter Polymeren führen, sind in der anorganischen Chemie nur in geringer Zahl bekannt. Vom Prosiloxan (H_2SiO), von den Metaphosphaten und vom Phosphornitrilchlorid (NCl_2) existiert je eine Polymerenreihe. Während das Prosiloxan in gasförmigem Zustande monomer erhalten werden kann, sind bisher die monomeren Formen der Metaphosphate und des Phosphornitrilchlorids unbekannt. Die niedrigste experimentell gesicherte Molekulargröße des letzteren entspricht der trimeren Formel $(\text{NCl}_2)_3$. Von STOKES¹⁾ konnte eine lückenlose Reihe vom Trimeren bis zum Heptameren isoliert werden; es gelang aber bisher nicht das Triphosphornitrilchlorid direkt in die höhermolekularen Formen überzuführen. Durch Erhitzen unter normalem Druck läßt es sich nur in eine kautschukartige Masse, in den sogenannten Phosphornitrilchlorid-Kautschuk verwandeln, der insbesondere von K.H. MEYER²⁾ und A.M. DE FIQUELEMONT³⁾ eingehend untersucht wurde. Ebensowenig konnten die höhermolekularen Glieder durch direkte thermische Depolymerisation in die niedermolekularen übergeführt werden. Durch die vorliegende Arbeit soll die Gewinnung von Phosphornitrilverbindungen angebahnt werden, bei denen nicht nur eine reversible Umwandlung der Polymeren ineinander sondern auch die Gewinnung des Monomeren gelingt.

Bekanntlich weisen Fluoride gegenüber den anderen Halogeniden oft ein abweichendes Verhalten auf und aus diesem Grunde haben wir die Darstellung von Phosphornitrilfluoriden in Angriff genommen, in der Hoffnung, auf diese Weise zu Verbindungen der gewünschten Eigenschaften zu gelangen. Als Ausgangsmaterial zur

¹⁾ H. M. STOKES, Amer. chem. Journ. **19** (1897), 782.

²⁾ K. H. MEYER, W. LOTMAR u. G. W. PANKOW, Helv. chim. Acta **19** (1936), 930; vgl. auch P. RENAUD, Compt. rend. **194** (1932), 2054.

³⁾ A. M. DE FIQUELEMONT, Compt. rend. **204** (1937), 689.

Gewinnung von Phosphornitrilfluoriden konnten die Chloride verschiedenen Polymerisationsgrades dienen. Um Chlor durch Fluor zu ersetzen, stehen zwei grundsätzlich verschiedene Methoden zur Verfügung. 1. Verdrängung des Chlors durch elementares Fluor und 2. Umsatz mit geeigneten Fluoriden, wofür in erster Linie Metallfluoride in Betracht kommen. Wir wählten den zweiten Weg, da bei der Einwirkung von elementarem Fluor die reagierenden Moleküle oft vollkommen aufgespalten werden.

Eines der energischsten Flourierungsmittel ist wasserfreies Silberfluorid. Wird dieses mit Tri-phosphornitrilchlorid erhitzt, so erfolgt bei etwa 180° eine äußerst heftige Reaktion, die nur schwer zu regulieren ist. Um den Reaktionsverlauf in die Hand zu bekommen, haben wir zwei verschiedene Methoden angewandt.

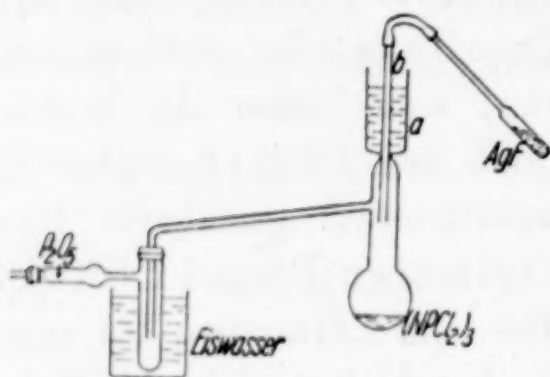


Abb. 1. Apparat zur Fluorierung von Phosphornitrilchloriden mittels Silberfluorids.

Der Behälter *a* ist zur Kühlung des Einfüllrohres *b* mit Wasser gefüllt, um ein Hinaufsteigen von Dämpfen in *b* zu verhindern

1. Wir ließen den Dampf des Tri-phosphornitrilchlorids mit sauerstofffreiem Stickstoff als Trägergas durch ein auf 180° elektrisch geheiztes Kupferrohr streichen, das mit Silberfluorid gefüllt war. In der mit Eis-Kochsalz gekühlten Vorlage, die sich an das Kupferrohr anschloß, sammelte sich ein flüssiges Gemisch verschiedener hoch und niedrig fluorierter Phosphornitrilverbindungen. Da die Verdampfung des Tri-phosphornitrilchlorids zur Vermeidung von Polymerisation weit unterhalb des Siedepunktes erfolgen muß, erfordert die Gewinnung größerer Fluoridmengen längere Zeit.

2. Das andere Verfahren bestand darin, daß Silberfluorid in kleinen Portionen zu geschmolzenem Tri-phosphornitrilchlorid bei 180° gegeben wurde. Wir verwandten hierzu die in Abb. 1 abgebildete Apparatur, die ohne weiteres verständlich ist. Nach Zugabe der gesamten Menge Silberfluorids (10 g auf 4,5 g Tri-phosphornitrilchlorid) hielt man die Temperatur vier Stunden auf 180° und steigerte sie langsam auf 240° . In der gekühlten Vorlage sammelten sich 2,3 g eines Gemisches von ähnlicher Zusammensetzung, wie es nach dem ersten Verfahren erhalten wurde.

Da die Herstellung von ganz reinem wasserfreiem Silberfluorid nicht leicht und das entwässerte Produkt außerdem sehr hygroskopisch ist, verwandten wir auch andere Schwermetallfluoride.

Zinkfluorid reagiert mit Tri-phosphornitrilchlorid sehr träge. Als recht brauchbar erwies sich dagegen Bleifluorid, das leicht rein und wasserfrei erhalten werden kann und nicht hygroskopisch ist. Aus diesem Grunde haben wir in erster Linie die Fluorierung mittels Bleifluorids untersucht.

Für die Durchführung der Reaktion verwandten wir eine Apparatur Abb. 2 (Beschreibung vgl. im Versuchsteil), die in ihren wesentlichen Teilen aus Kupfer bestand, da durch die Reaktionsprodukte Glas in der Wärme stark angegriffen wird. Anfangs arbeiteten wir mit einem kupfernen Reaktionskolben *a* später mit einem aus Messing hergestellten, der sich als widerstandsfähiger erwies. Die Zusammensetzung des in dem kupfernen Fraktionskolben *e* sich kondensierenden Fluoridgemisches hängt davon ab, wie die Reaktion geleitet wird. Je rascher erhitzt wird, um so höher ist der Anteil an leichter siedenden Produkten. Im allgemeinen zeigten die erhaltenen Gemische ein Siedeintervall von 50—160°. Wir beschränkten uns zunächst darauf, eine bei 106° siedende Fraktion in möglicher Reinheit zu gewinnen und näher zu untersuchen.

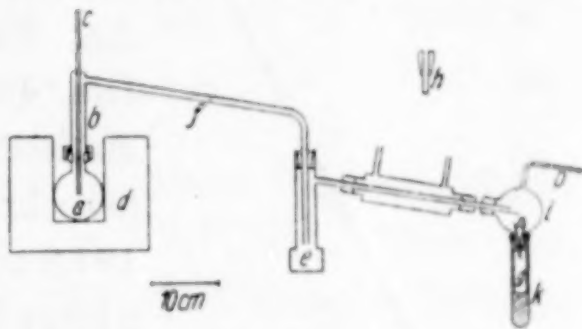


Abb. 2. Kupferapparatur zur Fluorierung von Phosphornitrilchloriden mittels Bleifluorids

Um zwei Fraktionen getrennt auffangen zu können, besitzt die drehbare Glaskugel *i* (Abb. 2) zwei in der Drehebene im spitzen Winkel zueinander liegende Tuben, mit welchen je eine Glasvorlage *k* durch Gummistopfen verbunden ist, die zur Aufnahme der Kupfergefäße *g* dienen. Das Destillat tropft in den Kupferrichter *n* und von da direkt in das Kupfergefäß *g*. Die Glasvorlagen *k* enthalten im unteren, schraffierten Teil als Trockenmittel und zur Bindung etwa gebildeten Fluorwasserstoffs KOH-Stückchen. Das ins Freie mündende Rohr *o* ist durch ein mit P_2O_5 gefülltes Trockenrohr geschützt.

Die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung in Benzol der bei 106° konstant siedenden Fraktion führte zu der Formel $N_4P_4Cl_2F_6$. Überraschenderweise wird danach bei dem Umsatz von Bleifluorid mit Tri-phosphornitrilchlorid ein Derivat des Tetra-phosphornitrilchlorids erhalten, das als Tetra-phosphornitrildichlor-hexafluorid zu bezeichnen ist. An der Einheitlichkeit des Reaktionsproduktes ist nicht zu zweifeln. Als Beweis können außer dem Analysenbefund und dem konstanten Siedepunkt angeführt werden: 1. die Dampftensionen, die sich als streng logarithmische Temperaturfunktion ergaben (Abb. 3) und 2. der scharfe Schmelzpunkt (−12,4 bis −12,1°). Die gefundene Molekulargröße ist nicht

an den flüssigen Zustand gebunden. Eine bei 140° ausgeführte Dampfdichtbestimmung ergab ein Molekulargewicht, das mit der angenommenen Formel $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_2\text{F}_6$ in Einklang steht.

Tetra-phosphornitril-dichlor-hexafluorid ist eine farblose Flüssigkeit von einem schwachen, eigenartigen Geruch; die Dämpfe rufen das für Blausäure charakteristische Kratzen im Rachen hervor. Der Dampfdruck bei der absoluten Temperatur T berechnet sich nach folgender Formel: $\log p = 7,923 - \frac{1911}{T}$. Daraus folgt

für den Siedepunkt bei 760 mm: $T = 379,0^{\circ}$ bzw. $t = 105,8^{\circ}$. Aus der Tensionskurve (Abb. 3) berechnet sich die molare Verdampfungswärme unter Verwendung der Näherungsformel von CLAUSIUS-

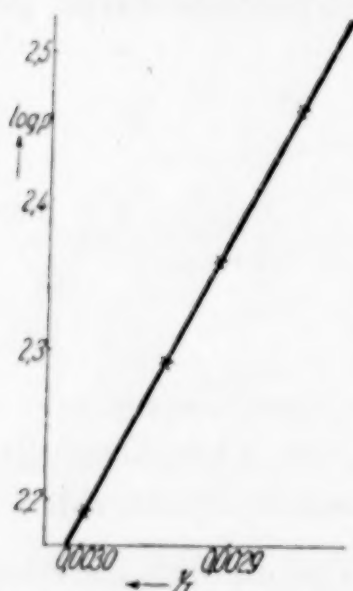


Abb. 3. Dampfdrucke (p) d. Tetra-phosphornitril-dichlor-hexafluorids

CLAPEYRON: $\lambda = 8746$ cal; daraus ergibt sich die TROUTON'sche Konstante $\lambda/T_s = 23,07$. Die Dichte wurde nach der Pyknometer-Methode bestimmt: $d_{13,5^{\circ}} = 1,8742$. Daraus berechnet sich das Molekularvolumen zu $194,8 \text{ cm}^3$; das Molekularvolumen des Tetra-phosphornitrilchlorids beträgt $211,7 \text{ cm}^3$ ¹⁾. Durch die Substitution des Chlors durch Fluor wird also, wie nicht anders zu erwarten war, das Molekularvolumen herabgesetzt.

Mit Wasser in Berührung gebracht erleidet das Fluorid wie die Phosphornitrilchloride allmähliche Hydrolyse unter Bildung von Fluor- und Chlorwasserstoff. Die Hydrolyse erfolgt schnell mit alkoholischem Natriumhydroxyd, worin sich das Fluorid sofort auflöst. Die N-P-Bindung wird hierbei selbst in der Siedehitze nicht gespalten, denn bei der Destillation ließen sich im Destillat nicht die geringsten Mengen Ammoniak nachweisen.

Von besonderem Interesse mußte es sein, das Verhalten des Tetra-phosphornitril-dichlor-hexafluorids beim Erhitzen zu untersuchen. Tetra-phosphornitrilchlorid wandelt sich beim Erhitzen über 200° ebenso wie das Trimere in den Phosphornitrilchlorid-Kautschuk um. Zunächst prüften wir, ob das Fluorid unter gewöhnlichen Druckverhältnissen bei höheren Temperaturen, bei denen es sich im dampfförmigen Zustand befindet, eine

¹⁾ Die zur Berechnung des Molvolumens benötigte Dichte ($d = 2,18$) wurde entnommen der Dissertation von H. DUMONT, Bonn 1935.

Polymerisation oder Depolymerisation erleidet. Zu diesem Zwecke führten wir Dampfdichtebestimmungen bei 207° und 302° aus. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, ergeben die gefundenen Dampfdichten Molekulargewichte, die für eine mit steigender Temperatur zunehmende Spaltung des Moleküls sprechen.

Tabelle 1

Temperatur in °C	Dampfdichten		Molekulargewichte	
	gefunden	Mittelwert	gefunden	Mittelwert
140	0,01619 0,01625	0,01622	363 364	363,5
207	0,01328 0,01340	0,01334	297 300	298,5
302	0,00925 0,00916	0,00921	207 205	206

Mol.-Gew. ber. für $N_4P_4Cl_2F_6 = 365$

Die thermische Spaltung kann sich im Sinne folgender Reaktionsgleichung vollziehen: $N_4P_4Cl_2F_6 \longrightarrow 2N_2P_2ClF_3$. Eine derartige Depolymerisation würde für eine symmetrische Struktur des Fluorides sprechen. Wir werden diesen Vorgang noch näher untersuchen.

Daß beim Erhitzen auf höhere Temperaturen keine Polymerisation des Fluorides eintritt, beweist noch nicht, daß es überhaupt nicht polymerisationsfähig ist. Bei den Temperaturen, bei denen sich die Phosphornitrilchloride polymerisieren, liegt das Fluorid unter normalem Druck als Dampf vor und es ist möglich, daß dessen molare Konzentration zu gering ist für das Auftreten einer nennenswerten Polymerisationsgeschwindigkeit¹⁾. Es ist aber auch denkbar, daß die höher polymeren Formen des Fluorides bei den Versuchstemperaturen unter normalem Druck bereits vollständig zerfallen. Um die Polymerisationsfähigkeit des Fluorids zu prüfen, wurde es in einer kleinen Kupferbombe 17 Stunden auf 300° erhitzt. Die Bombe war zu $\frac{1}{3}$ ihres Volumens mit dem Fluorid angefüllt, so daß beim vollständigen Verdampfen die Molkonzentration nur auf $\frac{1}{3}$ der im flüssigen Zustand vorhandenen sinken konnte. Unter diesen Bedingungen wandelte sich das Fluorid tatsächlich in eine farblose, kautschukartige Masse

¹⁾ Es sei an das Verhalten des Prosiloxans erinnert, das in gasförmigem Zustande bei Raumtemperatur keine Polymerisationsneigung besitzt aber als Flüssigkeit leicht in höher polymere Formen übergeht.

um. Dieser Stoff ist im Vergleich zum Phosphornitrilchlorid-Kautschuk wesentlich instabiler. Bereits beim schwachen Erhitzen im Reagenzglas über kleiner Flamme tritt Depolymerisation in leicht flüchtige Produkte ein. Über die Eigenschaften des Phosphornitrilfluorid-Kautschuks soll in einer anderen Arbeit eingehend berichtet werden. Die bisherigen Ergebnisse sprechen dafür, daß durch die Einführung von Fluor anstatt des Chlors in den Phosphornitrilchloriden die Stabilität der höherpolymeren Formen herabgesetzt wird.

Die Tatsache, daß bei der Fluorierung des Tri-phosphornitrilchlorids ein Chlorfluorid erhalten wird, das sich vom Tetra-phosphornitrilchlorid ableitet, bedarf noch einer Deutung. Wenn man Tri-phosphornitrilchlorid mit Bleifluorid allmählich auf höhere Temperaturen erhitzt, so bemerkt man an dem Auftreten von Gasblasen, daß zwischen 190 und 200° die Reaktion beginnt. Es bilden sich jedoch nur geringfügige Mengen flüchtiger Stoffe, die sich an den kälteren Teilen der Apparatur niederschlagen. Das Aufsteigen von Gasblasen in der zunächst leichtflüssigen Schmelze läßt bald nach und bei weiterer Temperatursteigerung wird das Reaktionsgemisch dickflüssig, um bei 230° steinhart zu werden, ohne daß sich größere Mengen flüchtiger Fluoride gebildet hätten. Erst oberhalb 280° entweichen aus der Reaktionsmasse bedeutende Mengen flüchtiger Reaktionsprodukte. Aus diesen Reaktionserscheinungen ist zu entnehmen, daß nach einer unvollständigen Fluorierung eine Polymerisation eintritt. Bei höherer Temperatur erfolgt dann ein Abbau der hochpolymeren Reaktionsprodukte unter weiterer Fluorierung. Auch etwa vorhandener Phosphornitrilchlorid-Kautschuk reagiert, wie wir in einem besonderen Versuch zeigen konnten, oberhalb 300° mit Bleifluorid unter Bildung flüchtiger Phosphornitril-chlorfluoride. Vielleicht spielen auch Disproportionierungsvorgänge eine Rolle, bei denen niedrigfluorierte Produkte in Phosphornitrilverbindungen noch geringeren und solche höheren Fluorgehaltes zerfallen. Es handelt sich also um eine Art Verkrackung. So erklärt es sich, daß unter den Reaktionsprodukten auch solche auftreten, die sich von einem Phosphornitrilchlorid ableiten, das höherpolymer ist als das Ausgangsmaterial.

Die Frage, ob bei der Reaktion von Tri-phosphornitrilchlorid mit Bleifluorid auch Abkömmlinge des Ausgangsmaterials entstehen, konnte in bejahendem Sinne entschieden werden. Wir haben

das Tri-phosphornitrilfluorid $P_3N_3F_6$ bisher nicht als solches wohl aber in Form eines Fluorhydrates von der Formel $N_3P_3F_6 \cdot 2HF \cdot 2H_2O$ isoliert. Diese Komplexverbindung kann als das Dihydrat der Tri-phosphornitrilfluorid-difluorwasserstoffsäure $[N_3P_3F_6]H_2$ aufgefaßt werden. Durch die Darstellung von Salzen dieser Fluorosäure soll die Richtigkeit dieser Anschauung noch geprüft werden.

Das Fluorhydrat wird stets dann in Form farbloser Kristalle erhalten, wenn die Reaktion zwischen Tri-phosphornitrilchlorid und Bleifluorid in einer Glasapparatur vollzogen wird. Die Kristalle treten besonders reichlich auf, wenn die Temperatur schnell über 300° gesteigert wird, wobei gleichzeitig Fluorwasserstoff entweicht. Die durch fraktioniertes Schmelzen gereinigten Kristalle schmelzen scharf bei $32,5^\circ$ und enthalten kein Chlor. Die Ergebnisse der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung in Benzol stehen mit der angenommenen Formel gut in Einklang.

Die Bildung des Fluorhydrates dürfte durch anwesende Feuchtigkeit veranlaßt werden. Sie bewirkt eine Hydrolyse bereits gebildeter Fluoride und der nun entstehende Fluorwasserstoff reagiert mit dem Glas unter Bildung von Siliziumtetrafluorid und Wasser. In dem Reaktionsraum befinden sich also Fluorwasserstoff und Wasser stets nebeneinander, so daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Tri-phosphornitrilfluorid die Möglichkeit zur Bildung des Fluorhydrates gegeben ist. Das Tri-phosphornitrilfluorid selbst dürfte sich nicht durch direkte Fluorierung des Tri-phosphornitrilchlorids bilden, sondern durch thermischen Abbau hochpolymerer Phosphornitrilchlorfluoride, wie wir dies auch für die Bildung der Hauptmenge der entstehenden flüchtigen Fluorierungsprodukte annehmen.

Über die sonstigen von uns erhaltenen Phosphornitrilfluoride und Chlorfluoride soll in weiteren Mitteilungen berichtet werden.

Zusammenfassung

1. Es wurde die Reaktion des Tri-phosphornitril-chlorids mit den Fluoriden des Silbers, Bleis und Zinks untersucht. In allen Fällen wurde ein Gemisch hoch und niedrig fluorierter Phosphornitrilverbindungen verschiedenen Polymerisationsgrades erhalten.

2. Eingehender wurde die Fluorierung des Tri-phosphornitrilchlorids mittels Bleifluorids untersucht. Aus den entstehenden Reaktionsgemischen wurde in vollkommener Reinheit

Tetra-phosphornitril-dichlor-hexafluorid isoliert. Der Bildungsmechanismus konnte in plausibler Weise geklärt werden.

3. Es konnte gezeigt werden, daß sich Tetra-phosphornitril-dichlor-hexafluorid bei höheren Temperaturen unter normalem Druck depolymerisiert und beim Erhitzen unter Druck in eine kautschukartige Masse verwandelt, die bei bedeutend niederen Temperaturen als Phosphornitrilchlorid-Kautschuk zerfällt.

4. Die Bildung von Tri-phosphornitrilfluorid $N_3P_3F_6$ bei der Fluorierung des entsprechenden Chlorids mittels Bleifluorids konnte durch die Isolierung des komplexen Fluorhydrates $[N_3P_3F_6]H_2 \cdot (OH_2)_2$ nachgewiesen werden.

Beschreibung der Versuche

Umsetzung von Tri-phosphornitrilchlorid mit Bleifluorid

Gewinnung von Tetra-phosphornitril-dichlor-hexafluorid. Die Kupferapparatur (Abb. 2) wurde zunächst im Wasserstoffstrom, der bei *c* eingeleitet wurde, mit freier Bunsenflamme erhitzt, um die Oxydhaut zu entfernen. Die kupfernen, durch Schrauben mit Bleidichtung verschließbaren Vorlagen *g* erhitzte man zu dem gleichen Zweck vorher in einem Porzellanrohr im Wasserstoffstrom auf etwa 400°. Man ließ im scharf getrockneten Wasserstoffstrom erkalten und beschickte den Messingkolben *a* mit einem Gemisch von 25 g Tri-phosphornitrilchlorid¹⁾ und 100 g feinst gepulvertem Bleifluorid²⁾. Mittels einer Überwurfmutter ließ sich der Destillationsaufsatz *b*, der auf den Kolbenhals aufgeschliffen war, mit dem Reaktionsgefäß *a* gasdicht verbinden. Durch Einleiten von sauerstofffreiem Stickstoff bei *c* konnte der in die Apparatur eingedrungene Luftsauerstoff und der noch vorhandene Wasserstoff verdrängt werden. Nun begann man den elektrisch heizbaren Aluminiumblock *d*, der zur Temperatureinstellung mit einem Kontaktthermometer versehen war, langsam anzuwärmen. Während des ganzen Versuches wurde der kupferne Fraktionskolben *e* mit Eis-Kochsalzgemisch und das Ablaufrohr *f* mit Wasser, das durch eine Bleirohrschlange geschickt wurde, gekühlt. Um das Eindringen von Luftsauerstoff zu verhindern, leitete man bei *c* einen ununterbrochenen, ganz langsamen Stickstoffstrom ein. Die Temperatur hielt man zunächst 2 Stunden auf 130°. Um zu verhindern, daß die

¹⁾ Dargestellt nach der Vorschrift von RUDOLF SCHENCK u. G. RÖMER, Ber. dtsh. chem. Ges. 57 (1924), 1345.

²⁾ Dargestellt nach O. RUFF, Die Chemie des Fluors 1920, S. 33.

Dämpfe des Tri-phosphornitrilchlorids in das Ablaufrohr *f* übergangen, wurde der Destillieraufsatz *b* durch eine von Wasser durchflossene Bleischlange gekühlt. Die Temperatur steigerte man innerhalb 6 Stunden auf 180° und hielt sie etwa 15 Stunden konstant. Nachdem die Kühlung des Destillieraufsatzes entfernt war, wurde die Temperatur innerhalb 80 Stunden auf 340° gebracht und 10 Stunden konstant gehalten. Nun ersetzte man das mit dem Fraktionskolben *e* mittels Schliffes verbundene Ablaufrohr *f* durch den Thermometereinsatz *h* und erhitze den Fraktionskolben mittels eines Ölbad, wobei zur Erzielung einer guten Fraktionierung der unmittelbar unter dem Ablaufrohr befindliche Teil des Kolbenhalses mit drei Windungen einer Kühlschlange aus Blei versehen wurde. Bei etwa 60° (abgelesen an dem in den Einsatz *h* gebrachten Thermometer) gingen die ersten Flüssigkeitstropfen über. Aus der aufgenommenen Siedetemperatur-Zeit-Kurve ergab sich das Vorhandensein einer größeren, bei etwa 105° siedenden Fraktion. Die letzten Anteile gingen bei 160° über. Die Gesamtmenge des Destillates aus zwei Versuchen (18,5 g) wurde in einer Kupferapparatur fraktioniert und eine zwischen 100 — 110° übergehende Fraktion (5,2 g) gesondert in einem kupfernen Gefäß aufgefangen. Bei einer nochmaligen Destillation wurde die zwischen 104 und 105° siedende Fraktion und bei einer letzten Destillation der genau bei 105° übergehende Anteil (4,5 g) aufgefangen.

Ausführung der Analyse (Cl, N, P). Die Substanz wurde in einem durch Schliffstopfen verschließbaren Kupfergefäß abgewogen. Das geöffnete Gefäß brachte man in 25 cm^3 1 n-alkoholischer NaOH und erwärmte bis zum Sieden. Die abgegossene Lösung wurde mit Salpetersäure angesäuert und zur Cl-Bestimmung mit AgNO_3 versetzt. Im Filtrat vom AgCl fällte man das überschüssige Ag mit HCl aus und kochte die filtrierte Lösung nach Zusatz von 5 cm^3 konzentrierte H_2SO_4 2 Stunden. Aus dieser Lösung wurde mittels KOH wie üblich das gebildete NH_3 in Freiheit gesetzt und zur Titration in 2%iger Borsäure aufgefangen. In der vom NH_3 befreiten Lösung fällte man die Phosphorsäure als Magnesium-ammonium-phosphat, das nach dreimaligem Umfällen zu Pyrophosphat geglüht wurde.

Fluor wurde nach einer von ALLEN und FURMANN¹⁾ angegebenen Methode als Triphenyl-zinn-fluorid gefällt. Die Substanz wurde, wie beschrieben, durch Erwärmen mit 25 cm^3 1 n-alkoholischem NaOH verseift und die erhaltene Lösung mittels 2n- H_2SO_4 und Phenolphthalein als Indikator neutralisiert. Nach Zugabe von etwa 50 cm^3 Alkohol erhitze man nahe zum Sieden und versetzte langsam unter Rühren mit einer heißen 1%igen alko-

¹⁾ NELSON ALLEN u. N. HOWELL FURMANN, J. Amer. chem. Soc. 54 (1932), 4625.

holischen Lösung von Triphenyl-zinn-chlorid¹⁾. Nach dem unter ständigem Umrühren erfolgten Erkalten wurde das Gemisch 24 Stunden sich selbst überlassen, schließlich mit Eis gekühlt und durch einen Porzellanfildertiegel abfiltriert. Der Niederschlag wurde zuerst mit Alkohol darauf zum Herauslösen des mitgefällten Natriumchlorids und Natriumsulfats mit Wasser und endlich mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 110° getrocknet.

0,1202, 0,0911 g Subst.: 0,7346, 0,5539 g $(C_6H_5)_3SnF$. — 0,2364, 0,2532 g Subst.: 12,87, 13,82 cm³ n/10-AgNO₃; 25,79, 27,47 cm³ n/10-HCl; 0,2893, 0,3099 g Mg₂P₂O₇.

$P_4N_4Cl_2F_6$	Ber. P 33,99	N 15,35	Cl 19,43	F 31,23 %
	Gef. „ 34,10	„ 15,28	„ 19,30	„ 31,49 %
	„ 34,10	„ 15,20	„ 19,35	„ 31,33 %

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol: 0,1001, 0,1998, 0,3202 g Subst. in 16,03 g Benzol: $A_1 = 0,089^\circ$, $A_2 = 0,175^\circ$, $A_3 = 0,282^\circ$.

$P_4N_4Cl_2F_6$ Ber. Mol.-Gew. 365 Gef. 359, 365, 363.

Dampfdichtebestimmungen

Die Dampfdichte wurde bei drei verschiedenen Temperaturen nach der Methode von V. MEYER bestimmt unter Verwendung eines aus Elektronmetall gefertigten Apparates. Die beim Verdampfen der Substanz verdrängte Luft wurde über Quecksilber aufgefangen. Die Substanz gelangte in einem mit Deckel verschließbaren Gefäß aus Elektronmetall zur Wägung. Der Deckel des Gefäßes wurde mittels einer Platinspirale mit dem Gummistopfen *a* des Apparates (Abb. 4) verbunden, so daß beim Lösen der Haltevorrichtung *b* das Gefäß ohne Deckel in die Birne des Apparates fiel. Als Heizflüssigkeit diente Xylol, Tetralin und Diphenylamin.

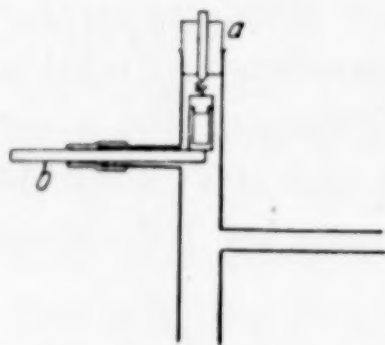


Abb. 4. Oberer Teil des Dampfdichtebestimmungs-Apparates aus Elektronmetall

1. Dampfdichte bei 140° (Xylol als Heizflüssigkeit): 0,2905, 0,2381 Subst.: 19,60 cm³ (22,9°; 754 mm), 16,00 cm³ (22,7°; 754 mm).

Gef. $D_1 = 0,01619$ Mol.-Gew. = 363

$D_2 = 0,01625$ „ = 364

2. Dampfdichte bei 207° (Tetralin als Heizflüssigkeit); 0,3267, 0,2353 g Subst.: 26,90 cm³ (22,3°; 752 mm), 19,20 cm³ (22,4°; 752 mm).

Gef. $D_1 = 0,01328$ Mol.-Gew. = 297

$D_2 = 0,01340$ „ = 300

¹⁾ Dargestellt nach der Vorschrift von K. A. KOZESCHKOW, M. M. NADJ u. A. P. ALEXANDROW, Ber. dtsch. chem. Ges. 67 (1934), 1348.

3. Dampfdichte bei 302° (Diphenylamin als Heizflüssigkeit): 0,2500, 0,3350 g Subst.: 29,70 cm³ (24,0°; 752 mm), 40,20 cm³ (24,0°; 752 mm).

$$\begin{array}{ll} \text{Gef. } D_1 = 0,00925 & \text{Mol.-Gew.} = 207 \\ D_2 = 0,00916 & \text{,,} = 205 \end{array}$$

Tensionsmessungen. Die Dampfdrucke wurden bei vier verschiedenen Temperaturen nach der Methode von SMITH und MENZIES¹⁾ bestimmt. Das Siedegefäß mit abwärts gebogener Platinkapillare war aus Kupfer hergestellt und mit einem Platinüberzug versehen. Zwecks besserer Beobachtung war an das Ende der Platinkapillare eine etwa 3 mm lange Glaskapillare angeschmolzen. Als Heizflüssigkeit diente Paraffinöl.

t	60,3	66,2	70,4	76,8
p	155,6	196,0	229,1	290,0

t = Siedetemperatur (°C) bei dem Druck p (mm Hg)

Isolierung des Dihydrates der Tri-phosphornitrilfluorid-difluorwasserstoffsäure ($\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_8\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). In einem gläsernen, mit Thermometer versehenen Fraktionskolben, der entsprechend Abb. 1 mit einer Vorlage verbunden war, wurde eine Mischung von 5 g Tri-phosphornitrilchlorid und 14 g Bleifluorid mittels eines Sandbades innerhalb einer Stunde auf 245° erhitzt. Bei 205° zeigten sich in der Schmelze Gasblasen. Bei 225° begann der Kolbeninhalt dickflüssig zu werden und bildete bei 230° eine harte Masse, so daß sich das Thermometer nicht mehr bewegen ließ. Nachdem man die Temperatur etwa 3 Stunden auf 245° gehalten hatte, zeigten sich im Ablaufrohr des Kolbens die ersten Kristalle. Nach 15 stündigem Erhitzen steigerte man die Temperatur auf 270° nach weiteren 20 Stunden auf 300° und hielt diese Temperatur noch etwa 20 Stunden konstant. Die während des Versuches ständig mit Eiswasser gekühlte Vorlage enthielt neben farblosen Kristallen eine farblose Flüssigkeit (Gesamtausbeute = 2,4 g). Die im Ablaufrohr befindlichen Kristalle schmolzen bei 31°, die von der Flüssigkeit getrennten und durch fraktioniertes Schmelzen gereinigten Kristalle bei 32,5°. Erstere enthielten noch Spuren Chlor, letztere waren chlorfrei. Die Rohausbeute an Kristallen betrug 1,6 g; rhombische Blättchen, spielend löslich in Benzol und Alkohol. Wird

¹⁾ ALEXANDER SMITH u. ALAN W. C. MENZIES, J. Amer. chem. Soc. 32 (1910), 907.

ein Kriställchen auf einem Uhrglas an der Luft liegen gelassen, so verdampft es innerhalb kurzer Zeit.

Die Fluorbestimmung wurde nach PENFIELD¹⁾ ausgeführt. Man erwärmte die Substanz (0,2899 g) mit 20 cm³ 1 n-alkoholischem NaOH und spülte die Lösung quantitativ in einen 100 cm³ Meßkolben und neutralisierte 20 cm³ der auf 100 cm³ aufgefüllten Lösung (entsprechend 0,05798 g) mit verdünnter Schwefelsäure gegen Phenolphthalein als Indikator. Die so erhaltene Lösung dampfte man in einer Stickstoffatmosphäre zur Trockne und trocknete den Rückstand bei 110° zur Gewichtskonstanz. Von dem gut zerriebenen und gemischten Abdampfrückstand (0,3241 g) wurden 0,3173 g = 97,90% zur Fluorbestimmung verwandt. Verbrauch an n/10-KOH: 4,67 cm³, auf den gesamten Abdampfrückstand umgerechnet: 4,77 cm³ entsprechend 46,89% F.

Von der im Meßkolben verbliebenen Lösung wurden je 20 cm³ zur N- und P-Bestimmung verwendet: 5,31 cm³, 5,34 cm³ n/10-HCl; 0,0593 g Mg₂P₂O₇.

N ₃ P ₃ F ₈ H ₂ · 2H ₂ O	Ber. N 12,92	P 28,62	F 46,75%
	Gef. „ 12,83, 12,90	„ 28,50	„ 46,89%.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol. 0,1483 g Subst. in 11,76 g Benzol: $d = 0,191^{\circ}$.

Mol.-Gew. Ber. 325 Gef. 338.

¹⁾ Vgl. bei O. RUFF, Die Chemie des Fluors 1920, S. 96.

Bonn, Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. April 1938.

Die Kristallstruktur des Chioliths

Von CYRILL BROSSET

Mit 4 Abbildungen im Text

Unter den bisher bekannten Alkalialuminiumfluoriden nimmt das Mineral Chiolith infolge seiner relativ komplizierten Formel ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) eine Sonderstellung ein. Es war deshalb von besonderem Interesse, diese Verbindung röntgenkristallographisch zu untersuchen, um zu erfahren, ob auch sie, wie einige andere komplexe Aluminiumfluoride, aus irgendwie gekuppelten Fluoroktaedern aufgebaut ist¹).

Schon früher wurde das Strukturproblem des Chioliths von H. CLAUSEN röntgenkristallographisch angegriffen, aber nicht zu Ende geführt²). Die Untersuchung von CLAUSEN umfaßt teils die Bestimmung des Elementarkörpers, teils einen Vorschlag über vier mögliche Raumgruppen. Diese letzteren gründen sich aber u. a. auf einige Reflexe, die von mir anders als in seiner Arbeit gedeutet wurden. Kürzlich wurde mir jedoch von Herrn CLAUSEN freundlicherweise mitgeteilt, daß er auf Grund einer späteren Untersuchung seines Materials sich meiner Auffassung anschließt. Hiernach wird die Raumgruppendifkussion eine andere.

Von Chiolith wurden zunächst mehrere Pulveraufnahmen in Fokussierungskammern von PHRAGMÉN gemacht. Das Mineral enthält oft kleinere Mengen Kryolith, was durch Vergleich mit Kryolithphotogrammen festgestellt werden konnte. Die Tabelle 2 enthält die Reflexe einer Aufnahme von sehr reinem Material, das mir Herr Professor Dr. G. AMINOFF liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt hat. Nur die stärksten Kryolithlinien sind hier als eine kaum sichtbare Spur vorhanden. (Sie sind in Tabelle 2 nicht aufgenommen.) Außer den Pulverphotogrammen wurden auch mehrere LAUE- und

¹) C. BROSSET, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1937), 139.

²) H. CLAUSEN, Z. Kristallogr., Kristallgeometr. Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **95** (1936), 394.

ein Drehphotogramm um [100] aufgenommen (Tabelle 1). Die in Tabelle 2 berechneten $\sin^2 \Theta$ -Werte führen zu den Gitterkonstanten

$$\left. \begin{array}{l} a = 7,00 \\ c = 10,39 \end{array} \right\} \pm 0,01 \text{ \AA} ,$$

welche in vorzüglicher Übereinstimmung mit den von CLAUSEN

Tabelle 1
Drehphotogramm von Chiolith um [100]. Cr-*K*-Strahlung

Äquator				1. Zone				2. Zone			
I	$\sin^2 \Theta$		<i>h k l</i>	I	$\sin^2 \Theta$		<i>h k l</i>	I	$\sin^2 \Theta$		<i>h k l</i>
	beob.	ber.			beob.	ber.			beob.	ber.	
ss	0,035	0,039	1 0 1	ss	0,051	0,053	1 1 0	ss	0,146	0,145	1 2 1
ss	0,042	0,041	0 0 2 β	ss	0,107	0,102	1 1 2	s	0,157	0,155	0 2 2
s	0,050	0,049	0 0 2	ss	0,140	{0,134	2 1 0}	ss	0,220	0,214	2 2 0
ss	0,114	{0,107	2 0 0	ss		{0,136	0 1 3}	s	0,245	0,243	1 2 3
		{0,113	1 0 3 β	ss	0,153	0,146	2 1 1	ss	0,269	0,262	2 2 2
ss	0,136	{0,129	2 0 2 β	ss	0,241	0,243	2 1 3	ss	0,305	0,301	0 2 4
		{0,136	1 0 3	s	0,251	0,247	1 1 4	s	0,333	0,327	1 2 4
m	0,163	{0,155	2 0 2	ss	0,277	0,267	3 1 0	ss	0,355	0,347	3 2 0
		{0,161	0 0 4 β	ss	0,289	0,279	3 1 1	m	0,414	0,408	2 2 4
s	0,197	0,194	0 0 4	s	0,335	{0,330	0 1 5}	ss	0,441	0,437	1 2 5
ss	0,262	0,252	3 0 1			{0,333	2 1 4}	m	0,545	{0,543	{0 2 6}
ss	0,278	0,274	1 0 5 β	ss	0,443	0,436	2 1 5			{0,546	{4 2 1}
ss	0,292	0,289	3 0 3 β	ss		{0,454	4 1 0}	s	0,587	0,583	4 2 2
ss	0,301	0,301	2 0 4	ss	0,465	{0,461	3 1 4}			0,643	4 2 3
s	0,330	0,330	1 0 5	ss	0,476	0,466	4 1 1	ss	0,650	{0,650	{2 2 6}
ss	0,359	{0,349	3 0 3	ss	0,490	0,490	1 1 6			{3 2 5}	
		{0,356	4 0 0 β	ss	0,511	0,502	4 1 2	s	0,728	{0,727	{1 2 7}
ss	0,365	0,362	0 0 6 β	ss	0,623	0,621	0 1 7			{0,728	{4 2 4}
ss	0,439	0,427	4 0 0	ss		{0,706	5 1 1}	ss	0,785	{0,783	{3 2 6}
s	0,442	0,436	0 0 6	ss	0,710	{0,703	3 1 6}			{0,786	{5 2 1}
s	0,456	0,451	{2 0 6 β	ss	0,726	0,727	2 1 7	ss	0,832	0,837	4 2 5
		{3 0 5 β		ss	0,758	0,757	4 1 5				
ss	0,486	0,478	4 0 2	m	0,828	0,829	1 1 8				
ss	0,523	0,515	{1 0 7 β	s	0,853	0,861	3 1 7				
		{4 0 4 β		m		{0,888	5 1 4}				
st	0,548	0,543	{2 0 6		0,887	{0,890	4 1 6}				
		{3 0 5									
s	0,629	0,621	{1 0 7								
		{4 0 4									
s	0,647	{0,643	0 0 8 β								
		{0,644	5 0 3 β								
ss	0,719	0,715	4 0 6 β								
st	0,778	{0,776	0 0 8								
		{0,777	5 0 3								
ss	0,838	0,834	3 0 7								
ss	0,851	0,840	{1 0 9 β								
		{6 0 2 β									
s	0,864	0,864	4 0 6								
ss	0,884	0,883	2 0 8								
ss	0,961	0,961	6 0 0								

Tabelle 2
Pulverphotogramm von Chiolith. Cr- $K\alpha$ -Strahlung

hkl	$\sin^2 \theta$		I		hkl	$\sin^2 \theta$		I	
	beob.	ber.	beob.	ber.		beob.	ber.	beob.	ber.
200	0,1063	0,1068	ss	3,0	331		0,4927	—	0
003		0,1091	—	0	412	0,5024	0,5024	s	5,1
201		0,1189	—	0	225		0,5166	—	0
210		0,1335	—	0,01	332		0,5291	—	0,00004
103	0,1354	0,1358	ss	3,6	420	0,5340	0,5340	ss	2,7
211	0,1451	0,1456	s	9,5	403		0,5363	—	0
202	0,1549	0,1553	st	48,0	324		0,5410		1,8
113		0,1625	—	0	206	0,5431	0,5431	m	13,9
212		0,1820	—	0,004	305		0,5433		4,5
004	0,1935	0,1939	s	5,6	421		0,5461		0,8
220	0,2132	0,2136	ss	2,0	413		0,5630	—	0,2
203		0,2159	—	0	216		0,5698	—	0,002
104		0,2206	—	0	315		0,5700	—	0,02
221		0,2257	—	0	422	0,5828	0,5825	m	20,9
300		0,2403	—	0	333		0,5897	—	0
213	0,2426	0,2426	m	29,3	007		0,5939	—	0
114	0,2474	0,2473	ss	0,9	107	0,6211	0,6206	s	~0
301	0,2524	0,2524	ss	3,0	404		0,6211		5,4
222	0,2621	0,2621	ss	4,0	423	0,6431	0,6431	ss	0,5
310	0,2670	0,2670	s	5,6	117		0,6473	—	0
311	0,2793	0,2791	s	15,0	414		0,6478	—	0,1
302		0,2888	—	0	226	0,6500	0,6499	ss	0,1
204		0,3007	—	0,01	325		0,6501		0,3
005		0,3030	—	0	430	0,6677	0,6675	ss	1,2
312	0,3158	0,3155	ss	1,5	334	0,6741	0,6745	ss	2,4
223		0,3227	—	0	306		0,6766	—	0
214	0,3274	0,3274	m	11,7	501		0,6796	—	0,1
105	0,3298	0,3297		8,0	431				0,01
320	0,3471	0,3471	ss	1,6	510	0,6946	0,6942	ss	1,4
303	0,3494	0,3494	ss	1,0	207		0,7007	—	0
115		0,3564	—	0	316		0,7033	—	0,02
321		0,3592	—	0,2	511	0,7059	0,7063	ss	1,3
313		0,3761	—	0,3	432	0,7161	0,7160	ss	2,9
322		0,3966	—	0,0005	217	0,7276	0,7274	ss	0,01
224	0,4078	0,4075	m	30,0	424		0,7279		1,1
205		0,4098	—	0	405		0,7302	—	0
400	0,4275	0,4272	m	23,4	512		0,7427	—	0,2
304		0,4342	—	0	415	0,7569	0,7569	ss	3,2
006	0,4367	0,4363	ss	0,7	520		0,7743	—	0,04
215		0,4365		2,7	008	0,7756	0,7757	m	7,8
401		0,4393	—	0	503		0,7766	—	0,2
410	0,4547	0,4539	ss	1,5	433				0,2
323		0,4562		1,3	326		0,7834	—	0,002
314	0,4607	0,4609	ss	0,8	335		0,7836		0
106		0,4630	—	0	521	0,7860	0,7864	ss	2,0
411	0,4660	0,4660	ss	0,7	108		0,8024	—	0
402	0,4751	0,4757	ss	0,6	513		0,8033	—	0,2
330	0,4804	0,4806	ss	1,3	227		0,8075	—	0
116	0,4900	0,4897	ss	0,6					

errechneten ($a = 7,005 \text{ \AA}$ und $c = 10,39 \text{ \AA}$) stehen. Der Elementarkörper enthält somit 2 Formeleinheiten, wie es CLAUSEN aus der

von O. B. BØGGILD¹⁾ zu 3,005 bestimmten Dichte berechnet hat (l. c.).

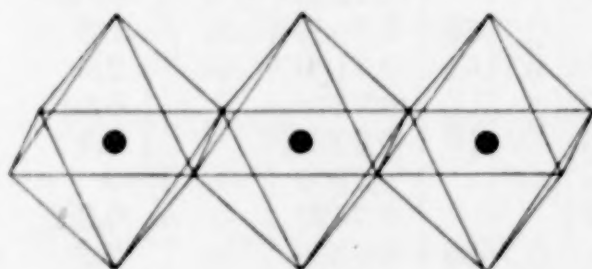
Die LAUE-Symmetrie ist D_{4h} . Hierdurch sind die Kristallklassen D_{2d} , C_{4v} , D_4 und D_{4h} möglich. Das Fehlen von Zirkularpolarisation und die von CLAUSEN nachgewiesenen holodrischen Ätzfiguren auf der Basis schließen D_4 aus. Da kein Piezoeffekt festgestellt werden konnte, ist D_{4h} wenigstens möglich.

In der Drehaufnahme (Tabelle 1) und den Pulveraufnahmen (Tabelle 2) beobachtet man das Fehlen der Reflexe folgender Flächen:

$$\begin{aligned} hhl \text{ wo } l &= 2n + 1 \\ 0kl \text{ wo } k + l &= 2n + 1. \end{aligned}$$

Von den anwesenden Reflexen können freilich einige als $05l$ ($l = 2n$) gedeutet werden, aber selbstverständlich auch ebensogut als $43l$. Diese Indizestypen repräsentieren in meinen Photogrammen 50 theoretisch mögliche Reflexe. Da aber kein einziger von ihnen vorhanden ist, scheint es erlaubt zu sein, ihnen einen systematischen Charakter zuzuschreiben. Dies macht nur zwei Raumgruppen möglich: C_{4v} ⁶ und D_{4h} ⁶.

Bei dem Versuch, im Elementarkörper 6 Al, 10 Na und 28 F unterzubringen, wurde Folgendes angenommen. Alle Fluoratome sollen mit Aluminium koordiniert sein, und zwar mit der Koordinationszahl 6. Es war mit anderen Worten zu vermuten, daß auch hier, wie in allen anderen bisher untersuchten komplexen Aluminiumfluoriden, das AlF_6 -Oktaeder dem Gitteraufbau zugrunde liegt. Von dieser Annahme leiten sich drei verschiedene Möglichkeiten ab:



● Al

Abb. 1. Die Fluoratome liegen an den Oktaederecken

1. Ein Aufbau des Gitters durch Al_3F_{14} -Gruppen. Die Konfiguration einer solchen ist in Abb. 1 angegeben.

2. Ein Aufbau durch Kombination von Oktaederschichten wie in $TlAlF_4$ ²⁾ und freien AlF_6 -Oktaedern. Eine solche Schicht parallel mit der Basis liefert $4 \cdot (AlF_4)$ pro

Elementarkörper. Läßt man diesen noch 2 AlF_6 enthalten, so wird die Forderung der empirischen Formel bezüglich der Al- und F-Atome erfüllt.

¹⁾ Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 51 (1913), 598.

²⁾ C. BROSSET, Z. anorg. allg. Chem. 235 (1937), 139.

3. Ein Aufbau des Gitters nur durch Oktaederschichten derselben Art wie in TlAlF_4 (l. c.), in denen aber jedes vierte Oktaeder wegfällt (Abb. 3).

Ein Strukturskelett nach 1. und 2. und nach den Symmetrieforderungen der beiden oben erwähnten Raumgruppen aufgebaut, konnte die beobachteten Reflexintensitäten nicht erklären. Eine Gruppierung nach der Alternative 3. erwies sich aber als plausibel. Dabei wurde zuerst mit der niedrigeren Symmetrie, also unter Zugrundelegung der Raumgruppe C_{4v}^6 gerechnet. Eine systematische Parametervariation erwies aber, daß die beste Intensitätsübereinstimmung durch solche Punktlagen erhalten wurde, die in sich eine horizontale Spiegelebene einschließen. Das Zufügen dieses letzteren Symmetrieelementes zu denen der Raumgruppe C_{4v}^6 führt aber zu D_{4h}^6 hinüber, die somit für Chiolith als die wahrscheinlichste angesehen werden konnte. Außerdem wurde versucht, dieselbe Struktur nach den Symmetrieforderungen der von CLAUSEN vorgeschlagenen Raumgruppen aufzubauen. Dabei erwies es sich wie erwartet nicht möglich, eine genügend gute Intensitätsübereinstimmung zu erhalten. Die berechneten Intensitäten der Tabelle 2, die, wie man sieht, gut mit den beobachteten übereinstimmen, leiten sich hiermit aus der folgenden Atomverteilung ab:

(D_{4h}^6)	2 Al	in	2(a)
	4 Al	in	4(c)
	2 Na	in	2(b)
	8 Na	in	8(g) $x = 0,275$
	4 F	in	4(e) $z = 0,185$
	8 F	in	8(h) $x = 0,07; y = 0,25$
	16 F	in	16(i) $x = 0,21; y = 0,535; z = 0,12$.

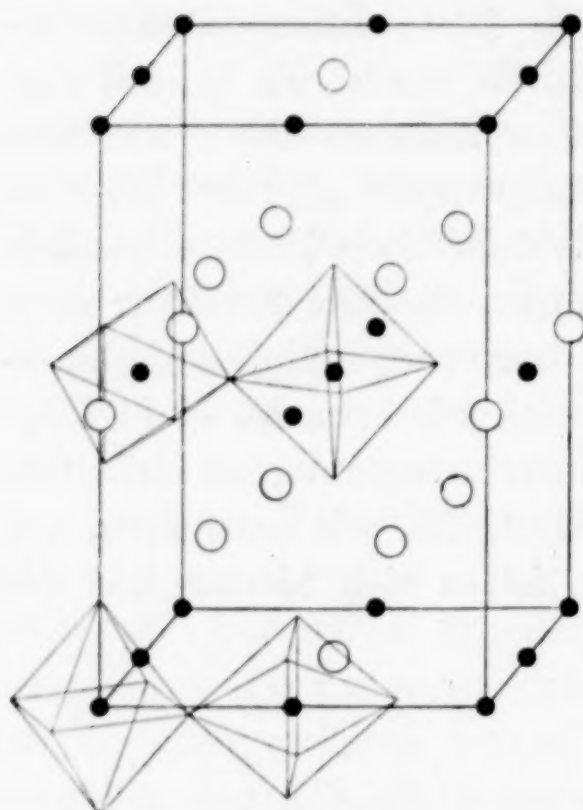
Die beobachteten Intensitäten werden in den Tabellen 1 und 2 durch die folgenden Bezeichnungen beschrieben: st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach. Bei der Auswertung der Intensitäten wurde wie üblich folgende Formel benutzt:

$$J \sim f \frac{1 + \cos^2 2\Theta}{\sin^2 \Theta \cos \Theta} \left| \sum_1^n a F_a e^{2\pi i (hx + ky + lz)} \right|^2.$$

In diesem Ausdruck bezeichnet f den Frequenzfaktor, Θ den Glanzwinkel und F_a den Atom-F-Faktor (aus „Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen“), während hkl die Indizes der reflektierenden Ebene und xyz die Atomkoordinaten sind. Es wurde der Minimiwert der Funktion $\frac{1 + \cos^2 2\Theta}{\sin^2 \Theta \cos \Theta}$, der für

$\sin^2 \theta \sim 0,6$ erreicht wird, im $\sin^2 \theta$ -Intervall 0,6—1,0 angewandt. Der Wärmefaktor blieb unberücksichtigt.

Chiolith ist also aus übereinanderliegenden Fluoroktaederschichten aufgebaut, was seine ausgesprochene Spaltbarkeit nach der Basis erklärt. Die Schichten, deren Konfiguration aus Abb. 3 hervorgeht, sind gegeneinander um eine halbe Basisdiagonale verschoben. Die Verteilung der Natriumionen wird in Abb. 2 gezeigt. Ein Teil von



○ Na ● Al

Abb. 2.

Das Metallatomgitter des Chioliths.
4 Fluoroktaeder sind eingezeichnet

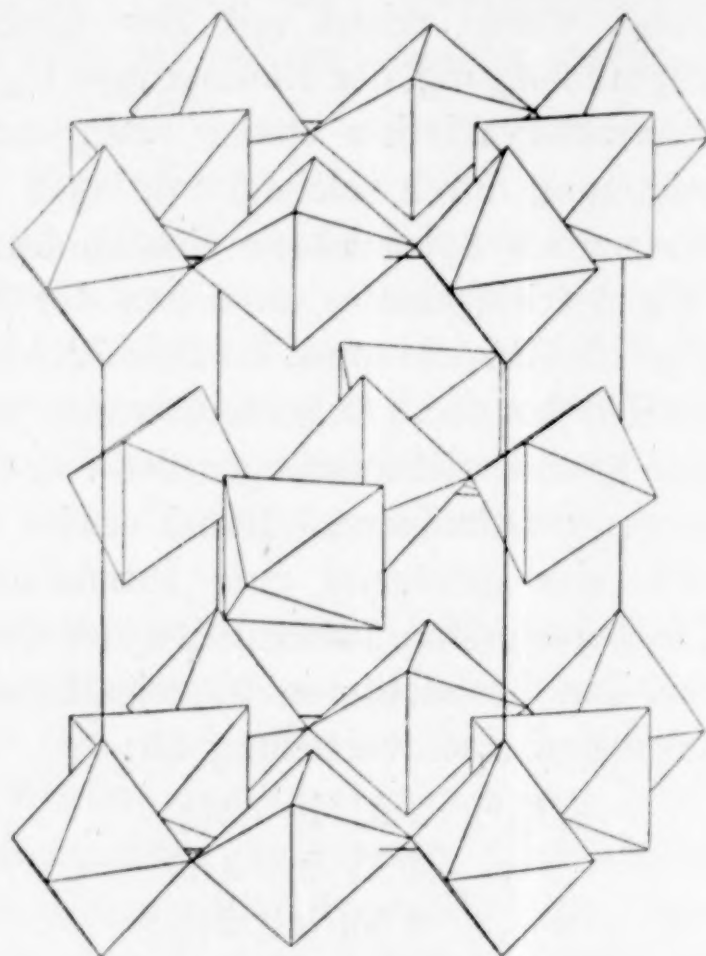


Abb. 3.

Das Fluoratomgitter des Chioliths.
Die Fluoratome liegen an den Ecken
der Oktaeder

ihnen besetzt die tetragonalen Hohlräume in den Oktaederschichten, die übrigen bilden ein einfaches tetragonales Gitter und liegen schichtenweise zwischen den Oktaederschichten. Im Elementarkörper ist somit jedes Al von 6 F auf einem Abstände von 1,82—1,94 Å umgeben. Von den Natriumionen sind zwei von 8 F auf einem Abstände von 2,40 Å umgeben. Die übrigen 8 sind 6-koordiniert. Na ist hier von 4 F auf einem Abstände von 2,21—2,25 Å und von 2 F auf einem Abstände von 2,56 Å umgeben.

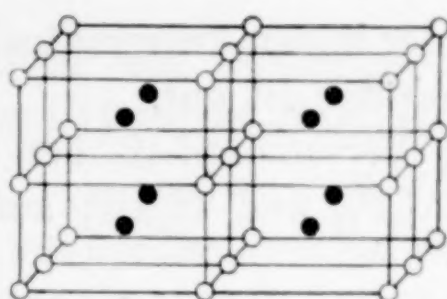
Schon früher wurde auf die Rolle des AlF_6 -Oktaeders beim Aufbau der komplexen Aluminiumfluoride aufmerksam gemacht (l. c.). Mit der Bestimmung der Kristallstruktur des Chioliths, der ja

nach seiner empirischen Formel — $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ — eine Zwischenstellung in der Reihe der jetzt untersuchten Verbindungen TlAlF_4 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, Tl_2AlF_5 einnimmt, wird die Verwandtschaft unter diesen Verbindungen sehr deutlich, wie aus der Abb. 4 hervorgeht. Die ungeschwärzten Kreise repräsentieren hier Fluoroktaeder mit Al in ihren Mittelpunkten, die geschwärzten sind Alkaliionen. In A

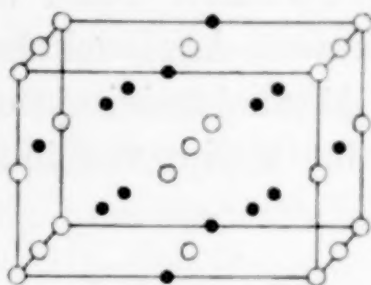
sind 8 Elementarkörper der Verbindung TlAlF_4 gezeichnet. Faßt man jetzt eine tetragonale Basis-ebene (die c -Achse ist hier, wie auch in B, horizontal gezeichnet) ins Auge, so ist sie hier durch eine

Fluoroktaeder-schicht besetzt. Ersetzt man aber eines von den vier vorhandenen Ok-

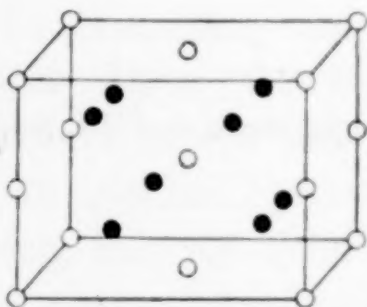
taedern durch Alkali, so bekommt man im Prinzip eine Gruppierung wie im Chiolith (B). Nimmt man dieses Alkali und außerdem noch das in derselben Vertikalreihe übrige Fluoroktaeder weg, so gelangt man zu der Struktur der Verbindung Tl_2AlF_5 (C).



A. TlAlF_4 (tetragonal;
c-Achse horizontal gezeichnet)
8 Elementarkörper



B. $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ (tetragonal;
c-Achse horizontal gezeichnet)
1 Elementarkörper



C. Tl_2AlF_5 (rhombisch)
1 Elementarkörper

Abb. 4. Vergleichende Darstellung der Verbindungen TlAlF_4 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ und Tl_2AlF_5 .

Die ungeschwärzten Kreise repräsentieren die Zentren der AlF_6 -Oktaeder;

die geschwärzten sind die betreffenden Alkaliionen

Zusammenfassung

Chiolith kristallisiert im tetragonalen System. Die Elementarkörperkanten sind $a = 7,00 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 10,39 \pm 0,01 \text{ \AA}$. $z = 2$. Raumgruppe D_{4h}^6 . Atomlagen:

2 Al	in	2(a)
4 Al	in	4(c)
2 Na	in	2(b)

$$\begin{aligned}
 8 \text{ Na in } 8(g) \quad x &= 0,275 \\
 4 \text{ F in } 4(e) \quad z &= 0,185 \\
 8 \text{ F in } 8(h) \quad x &= 0,07; \quad y = 0,25 \\
 16 \text{ F in } 16(i) \quad x &= 0,21; \quad y = 0,535; \quad z = 0,12.
 \end{aligned}$$

Die Übereinstimmung der in den Pulveraufnahmen beobachteten mit den berechneten Intensitäten ist gut.

Es wird auf die nahe Verwandtschaft des Gitteraufbaues der Verbindungen TlAlF_4 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ und Tl_2AlF_5 aufmerksam gemacht.

Diese Untersuchung ist von Kungl. Vetenskapsakademien mit einem Zuschuß aus dem EDLUND'schen Fond unterstützt worden, wofür ich meinen besten Dank zum Ausdruck bringen möchte.

Die Untersuchung von Alkalialuminiumfluoriden wird fortgesetzt; das Strukturproblem der Kaliumverbindungen ist schon in Angriff genommen.

Stockholm, Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. April 1938.

Über die ternären Systeme Cerium(3)-sulfat-Alkalisulfat-Wasser

Von W. SCHRÖDER

II. Das ternäre System Cerium(3)-sulfat-Ammoniumsulfat-Wasser. 1.

Mitbearbeitet von E. KEHREN u. K. FRINGS

Mit 7 Abbildungen im Text

Die Doppelsalze, welche das Ammoniumsulfat mit den Cerium(3)-sulfathydraten bildet, zeichnen sich unter den schwer löslichen Cerium(3)-Alkali-Doppelsulfaten durch ihre verhältnismäßig gute Löslichkeit aus und sind deshalb leichter kristallisiert zu erhalten. Dieser für mikroanalytische und präparative Zwecke sehr wertvollen Eigenschaft wegen erschien es besonders lohnend, im Anschluß an die Untersuchung des ternären Systems $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — H_2O , über deren abschließende Ergebnisse vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift¹⁾ von uns berichtet worden ist, auch in dem Ammoniumsulfat-haltigen Systeme die Zahl und Art der auftretenden Doppelsalze, ihre Löslichkeitsverhältnisse und damit ihre Existenzbedingungen phasentheoretisch endgültig sicherzustellen.

Um möglichst an Raum zu sparen, werden im folgenden wiederum die Namen der Forscher bei wiederholter Anführung mit den Anfangsbuchstaben, ferner häufig wiederkehrende Ausdrücke wie Bodenkörper mit BK., Doppelsalz oder -sulfat mit DS., Löslichkeitspunkt mit LP., Versuchssystem mit VS., Ammoniumsulfat mit A.s., Cerium(3)-sulfat mit Ce.s., Oktohydrat mit 8H, Ceriumsulfattetrahydrat mit Ce4 usw. abgekürzt wiedergegeben. Die Zusammensetzung der Doppelsalze wird ferner nur durch die Zahl der miteinander in Verbindung stehenden Moleküle in der Reihenfolge $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, H_2O ausgedrückt, das Doppelsalz $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ z. B. demnach gekennzeichnet als 1:1:8.

Während wir bei der Inangriffnahme des Kaliumsulfat-haltigen Systems von einem an Widersprüchen und Unsicherheiten überreichen Literaturmaterial ausgehen mußten, schienen die über DS.-Bildung zwischen Ce.s. und A.s. vorliegenden Arbeiten ein ziemlich klares

¹⁾ W. SCHRÖDER u. H. SCHACKMANN, Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934), 389; Chem. Zbl. **106** (1935), 1022.

Bild von anscheinend einfachen Verhältnissen zu geben. Über die Bildung eines DS.es zwischen Ce.s. und A.s. hat als erster BERINGER¹⁾ berichtet, ohne Angaben über seine Zusammensetzung zu machen. Das Salz schied sich beim Sieden der gemischten Lösungen der einfachen Sulfate als kristallinisches Pulver aus und ist nach seiner Beschreibung durch Umkristallisation aus Wasser, in dem es „ziemlich leichtlöslich“ ist, rein in Form von stumpfen Rhomboedern von rosenroter Farbe zu erhalten. CSUDNOWICZ²⁾, der rein präparativ B's Befunde überprüfte, erhielt ebenfalls aus der siedenden, möglichst konzentrierten Mischung ein kristallinisches Pulver, beim Eindunsten über Schwefelsäure oder an der Luft oder in nur gelinder Wärme dagegen augitartige Kristalle. In der Annahme, daß es sich stets um das gleiche DS. handelte, analysierte er nur das bei tiefer Temperatur gewonnene Präparat und schrieb ihm auf Grund der erhaltenen Werte als der einzigen zwischen Ce.s. und A.s. existenzfähigen Verbindung die Formel 1:1:7 zu. Dieses Salz verwitterte weder an freier Luft noch nach längerem Stehen über Schwefelsäure unter der Luftpumpe und erwies sich als „eben nicht schwer, leichter in kaltem als warmem“ Wasser löslich. Das gleiche, mit Hilfe reineren Ce.s.'s in Form platter, stark glänzender Prismen gewonnene DS. untersuchte JOLIN³⁾. Das von ihm als sehr löslich beschriebene Salz war seinen Analyseergebnissen nach der Formel 1:1:8 entsprechend zusammengesetzt. Die schon von C. gefundene Beständigkeit dieses Oktohydrats an offener Luft wie auch über Schwefelsäure konnte er nur bestätigen. Wie C. glaubte er ferner, obgleich er selbst z. B. feststellte, daß bei 100° von den acht Molekülen Kristallwasser fast genau nur sechs Moleküle verdampften, die Möglichkeit der Existenz irgendeines anderen Ce.s.-A.s.-DS.es verneinen zu dürfen. Kristallographisch wurde das monoklin kristallisierende Salz eingehend von WYROUBOFF⁴⁾, MARIGNAC⁵⁾ und KRAUS⁶⁾ untersucht. Der erste

¹⁾ A. BERINGER, Ann. Chem. u. Pharm. **42** (1842), 142; Jahresber. BERZELIUS **23** (1843) 187.

²⁾ C. CSUDNOWICZ, J. prakt. Chem. **80** (1860), 27; Pharm. Zbl. **1860**, 1011; Jahresber. KOPP u. WILL, **1860**, 124.

³⁾ S. JOLIN, Bull. Soc. Chim. **21** (1874), 537; Jahresber. **1874**, 255.

⁴⁾ G. WYROUBOFF, Bull. Soc. franç. Minéral **14** (1891), 83; Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **22** (1894), 282.

⁵⁾ C. MARIGNAC, Recherches sur les formes crist. de quelques composés chimiques, Genf, 1855.

⁶⁾ E. H. KRAUS, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **34** (1901), 418.

und einzige, der feststellte, daß das in der Hitze ausfallende DS. nicht mit dem bei gewöhnlicher Temperatur entstehenden identisch ist, war WOLFF¹⁾. Aus der mit Schwefelsäure versetzten Lösung des von ihm als Ausgangsmaterial benutzten Cerium(3)-ammoniumnitrats gewann er als in heißem Wasser schwer löslichen Körper das analytisch sich als völlig wasserfrei erweisende Salz 1:1:0. Aus kaltem Wasser über Schwefelsäure umkristallisiert, wandelte es sich in das 1:1:8-DS. um. Merkwürdigerweise ergab sich als Summe der prozentualen Anteile an Ce, NH₄, SO₄ und H₂O bei dem wasserfreien Salz 97,09%, bei dem wasserhaltigen 97,33% statt 100%. Die für das 2H gefundenen Analysenwerte sprachen ferner für das Vorliegen

eines Salzes 1:1:9. Doch hielt W., da das DS. bei 150° nur 8 Moleküle Wasser verlor und sich bei noch höherer Temperatur oxydierte ohne weitere Gewichtsabnahme, die von J. gegebene Formulierung 1:1:8 bei. In der irrigen Annahme, daß nur die beiden von ihm erkannten Hydratstufen der 1:1-Verbindung beständig und beide unzersetzt löslich wären, suchte er an Hand

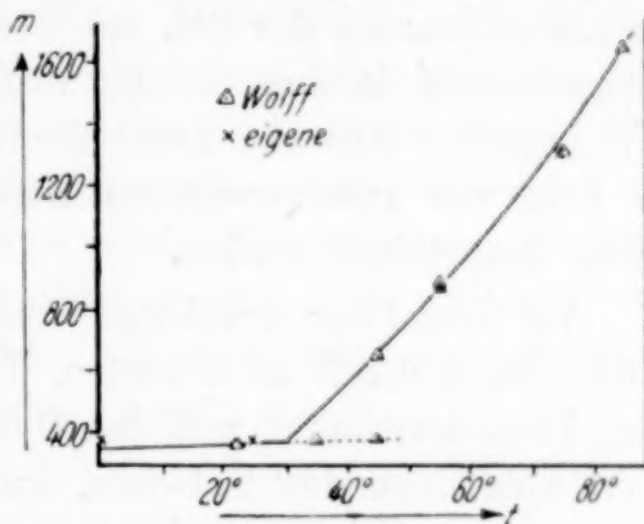


Abb. 1. Die Löslichkeit der 1:1-DS.e nach WOLFF

der Kurven ihrer Löslichkeit in reinem Wasser den Umwandlungstemperaturpunkt zu ermitteln. Die von ihm „durch längeres Rühren“ mit einem Überschuß der Salze erhaltenen LP.e werden von Abb. 1 in der von uns benutzten xm -Berechnung graphisch veranschaulicht.

Wie aus dem Diagramm ersichtlich, schneiden sich die aus seinen LP.en sich ergebenden LK.n der DS.e bei ungefähr $t = 30^\circ$, nicht bei 35° , wie W. annimmt. Die LK. des 1:1:8-Salzes konnte er bis 45° metastabil verfolgen. Trug er in die bei dieser Temperatur in bezug auf das 1:1:0-DS. übersättigte Lösung eine Spur von diesem ein, so schied sich wasserfreies Salz in großer Menge ab. Da seine Versuche andererseits die J.'sche Beobachtung, daß das 8H im Trockenschrank bei 100° nur sechs Moleküle seines Kristallwassers und den Rest erst bei 150° abgibt, experimentell bestätigten, ergab sich somit die zunächst auffallende Tatsache, daß das 1:1:8-DS.

¹⁾ H. WOLFF, Z. anorg. Chem. 45 (1905), 100; Chem. Zbl. (5) 9 (1905), 18.

sich in Berührung mit seiner gesättigten Lösung schon unter 45° völlig entwässern kann, während es beim Erhitzen an offener Luft bei 100° erst $\frac{3}{4}$ seines Kristallwassers verliert. Die ersten Anfänge zu einer systematischen Untersuchung über die Abhängigkeit der Zusammensetzung der festen Phasen von dem Salzmischungsverhältnis in der Lösung finden wir bei BARRE¹⁾. Er bestimmte die Löslichkeit des Ce.s.s in A.s.-lösungen wechselnden Gehalts und fand, daß bei mittleren Konzentrationen das bekannte 1:1:8-DS., bei hohen dagegen ein neues DS. als BK. auftritt, nämlich das auch von Kaliumsulfat gebildete 1:5-Salz. Die gleichen beiden DS.e erhielten ZAMBONINI und RESTAINO²⁾, die bei 250° in ähnlicher Weise wie B. die Zusammensetzung der BK. bei wechselndem Mischungsverhältnis der Komponenten in der Lösung verfolgten. Wie weit ihre wie auch B.'s Angaben über die Löslichkeitsverhältnisse und Existenzgrenzen der DS.e von unseren eigenen Befunden abweichen, wird mit diesen später besprochen werden.

Auf Grund der erwähnten vorliegenden Arbeiten war mit großer Wahrscheinlichkeit zu erwarten, daß in dem ternären Systeme außer dem Ammoniumsulfat und den Hydraten des Ce.s.s bei kleinen A.s.-Konzentrationen das 1:1-Salz, und zwar ungefähr bis 30° als 8H, darüber wasserfrei, ferner bei hohen A.s.-Konzentrationen das 1:5-DS. als feste Phasen stabil auftreten würden. Unsere eigenen Untersuchungsergebnisse stellten uns jedoch später vor Rätsel, zu deren endgültiger Lösung ein gewaltiges Versuchsmaterial erbracht werden mußte, das aber schließlich klar bewies, daß die Verhältnisse in Wirklichkeit ganz anders liegen.

Bei der experimentellen Durchführung der Untersuchungen verfahren wir grundsätzlich in gleicher Weise, wie es eingangs unserer Veröffentlichung über das System $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ ³⁾ bereits skizziert worden ist.

Als Ausgangskemikalien haben wir Ammoniumsulfat pro analysi der Firma E. Merck, Darmstadt, und Cerium(3)-sulfat crist. puriss. der A.-G. J. D. Riedel-E. de Haën, Seelze-Hannover, benutzt.

Zur analytischen Trennung der beiden im Gemisch vorliegenden Sulfate wurde der Gehalt an Cerium und Ammonium direkt bestimmt,

¹⁾ BARRE, Compt. rend. 151 (1910), 872; Chem. Zbl. (5) 15 (1911), 377.

²⁾ F. ZAMBONINI u. S. RESTAINO, Atti R. Accad. nac. Lincei, Rend. (6) 3 (1926), 178; Chem. Zbl. 97 (1926), II, 529.

³⁾ l. c., vgl. Anmerkung 1, S. 209.

und zwar das Cerium nach der von uns gefundenen, sehr zuverlässigen Methode als Oxalatdekahydrat gefällt und gewogen, das Ammoniak in der üblichen Weise durch Austreiben mit starker Natronlauge und Rücktitrierung der nicht abgesättigten Normalsäure in der Vorlage. Um auch in den Fällen, wo nur sehr kleine Mengen Ce.s. oder A.s. trotz großer Flüssigkeitsentnahme vorlagen, die Genauigkeit der Bestimmungsverfahren möglichst zu sichern, wurde bei der Oxalatfällung das Waschwasservolumen auf die Menge des Niederschlags abgestimmt und bei der Ammoniakdestillation der Apparatfehler genau ermittelt und in Rechnung gezogen.

Wenn sich auch die A.s.-DS.e des Ce.s.s gegenüber denen des Kaliums durch eine größere Löslichkeit auszeichnen, sind sie doch noch hinreichend schwerlöslich genug, daß auch hier beim Ansetzen der Versuchssysteme die seinerzeit zur Sicherung der wahren Gleichgewichtseinstellung getroffenen Vorsichtsmaßnahmen beachtet werden mußten. Wenn nicht anders betont, sind allgemein beim Ansetzen die käuflichen einfachen Sulfate benutzt worden. Um ein Umkrusten derselben durch die sich neu ausscheidenden Salze zu verhindern, wurden die Ausgangssalze zunächst, soweit möglich, bei Zimmertemperatur durch längeres Rühren gelöst, die Lösungen dann auf Versuchstemperatur gebracht und plötzlich miteinander vermischt. Dieses durch die Schwerlöslichkeit der Salze bedingte Vorgehen bringt andererseits die große Gefahr mit sich, daß zunächst sich nicht stabile Salze ausscheiden, die sich auch nach langem Rühren nicht in die stabile Phase umwandeln. Während sich bei der Bearbeitung des K.s.-haltigen Systems die Befürchtungen in dieser Richtung glücklicherweise nicht bestätigten, wurden hier Überschreitungen von ungeahntem Ausmaße gefunden. Obgleich das Beständigkeitsgebiet der vorliegenden festen Phase weit überschritten war, unterblieb die spontane Bildung von Keimen der stabilen auch nach Monaten vollständig. Andere krasse Beispiele lehrten ferner, daß nicht nur die Umwandlungstendenz, sondern auch die Umwandlungsgeschwindigkeit bei solchen Salzen verschwindend klein sein kann: Selbst nach vielwöchigem Schütteln in Anwesenheit der stabilen Phase konnte die Umwandlung des nur in geringer Menge vorhandenen BK.s nicht zu Ende gebracht werden. Da die jeweils stabile feste Phase meistens erst durch die Untersuchungen ermittelt werden muß, also nicht von vorneherein eingeführt werden kann, bleibt als einziger Weg zur Klarstellung der wahren stabilen Verhältnisse der hier eingeschlagene: man muß bei möglichst vielen Temperaturen die

isothermen Gleichgewichte erforschen, etwa bei einer Temperatur neu entstehende Salze bei den anderen auf ihre Beständigkeit oder an Hand ihrer Löslichkeit auf den Grad ihrer Stabilität prüfen, möglichst lange bei ständiger intensiver Durchmischung die Einstellung des wahren Gleichgewichts abwarten und dafür sorgen, daß in einer hinreichend großen Flüssigkeitsmenge nur eine zur Analyse eben ausreichende an BK. vorhanden ist.

In dieser Weise haben wir zunächst die Gleichgewichtsverhältnisse bei den Temperaturen 0° , 25° , 50° , 75° , und $99,5^\circ$ untersucht.

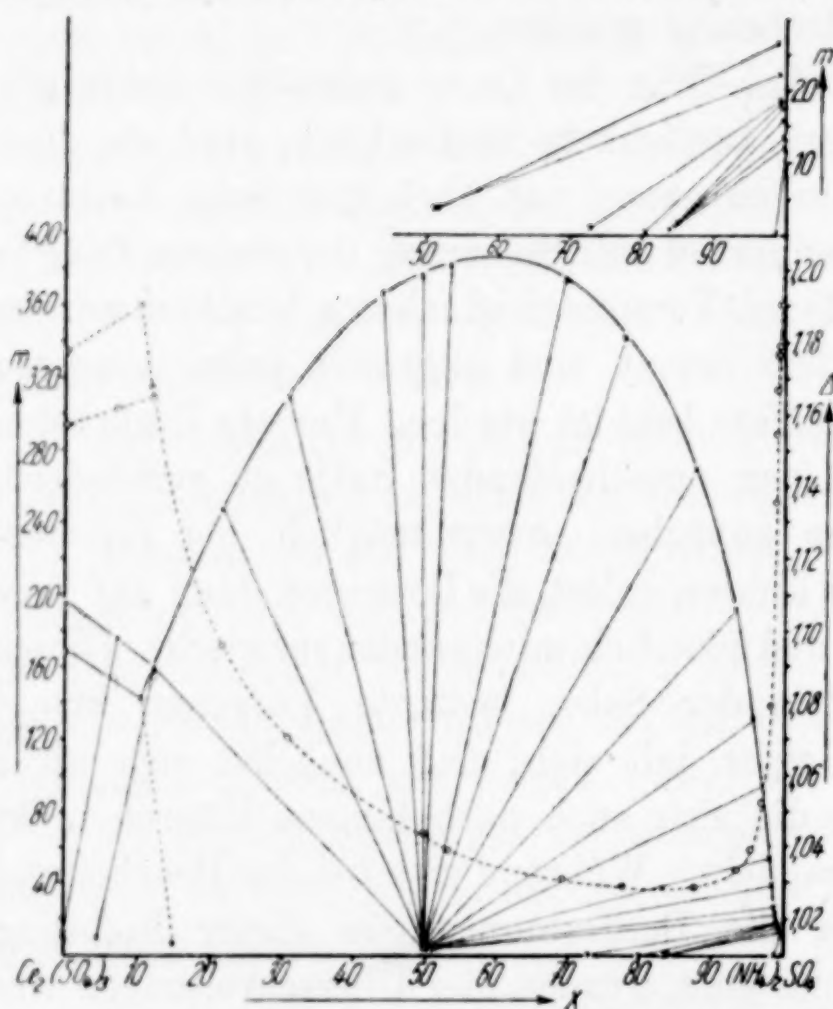


Abb. 2. Das System $Ce_2(SO_4)_3-(NH_4)_2SO_4-H_2O$ bei 0°

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1, 2, 3, 4 und 5 zusammengefaßt und werden von den zugehörigen Abb. 2, 3, 4, 5, 6 und 7 in der xm -Berechnung graphisch veranschaulicht. Es ist also in den Diagrammen wieder auf der Abszisse jeweils die A.s.-Komponente x des Mischungsverhältnisses der wasserfreien Salze in Molzahlen, deren Summe stets gleich 100 genommen wird, aufgetragen, auf der linken Ordinate die Verdünnung m , d. h.

die Anzahl Wassermoleküle, die auf ein Mol des wasserfreien Salzgemischs kommen. Die Rühdauer der einzelnen VS.e ist in den Tabellen jeweils in der 2. Spalte in Tagen angegeben. Wegen der mit steigender Temperatur stark abnehmenden Löslichkeit der Hydrate und DS.e des Ce.s.s sind die m -Werte in Abb. 5 (50°) in zweifach, in den Diagrammen 6 (75°) und 7 ($99,5^\circ$) in vierfach kleinerem Maßstabe als in den Abb. 2 (0°) und 3 (25°) eingetragen. Da der Hauptvariationsbereich des A.s.-Gehaltes der Lösungen bei der von uns als der anschaulichsten bevorzugten Darstellungsweise in der rechten Ecke stark zusammengedrängt erscheint, dort aber gerade das Existenzgebiet des 1:5-Salzes liegt,

sind diese Gebiete in jeder Abbildung oben in genügender Vergrößerung besonders veranschaulicht. Die LP.e sind jeweils durch Kreuzchen, die allgemein auf Wasser von 4° bezogenen Dichtewerte durch Kreischen gekennzeichnet, die sich daraus ergebenden LK.n ausgezogen, die Dichtekurven gestrichelt eingezeichnet. Um den hier sehr wichtigen Gehalt der festen Phasen an chemisch gebundenem Wasser, der bei so schwer löslichen Salzen aus indirekten Bestimmungen, also den Schnittpunkten der Restlinien, schwierig abzuleiten ist, genau ermitteln zu können, wurden sämtliche BK. direkt analysiert. Hierzu wurde nach der Entnahme der Flüssigkeitsprobe die feste Phase durch einen auf Versuchstemperatur gebrachten, rasch absaugenden Glasfiltertiegel abgenutscht, zwischen Filtrierpapier sorgfältig abgepreßt und darauf $\frac{1}{2}$ Stunde an offener Luft liegen gelassen. Die durchweg ziemlich gut kristallisierenden, bis auf das Ce 12 an der Luft sehr beständigen Salze konnten so, wie die Analysendaten beweisen, sehr rein erhalten werden.

Die in den Abbildungen die LP.e mit den BK.-Punkten verbindenden Geraden sind entsprechend keine Restlinien, sondern bringen nur die jeweilige Zusammengehörigkeit beider zum Ausdruck. Beim Vorliegen metastabiler Sättigungsgleichgewichte sind diese Geraden gestrichelt eingetragen.

Während in dem ternären Systeme $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ von den Hydraten des Ce.s.s nur das Ce4 in einem eigenen Existenzbereich den stabilen BK. zu bilden vermag, die übrigen von dem sehr schwer löslichen 1:1:2-Salz vollkommen aus dem x -Felde verdrängt sind, erscheinen hier sämtliche Hydrate auf z. T. sehr großen Kurvenästen. Bei 0° ist, wie Abb. 2 zeigt, bis zu A.s.-Konzentrationen

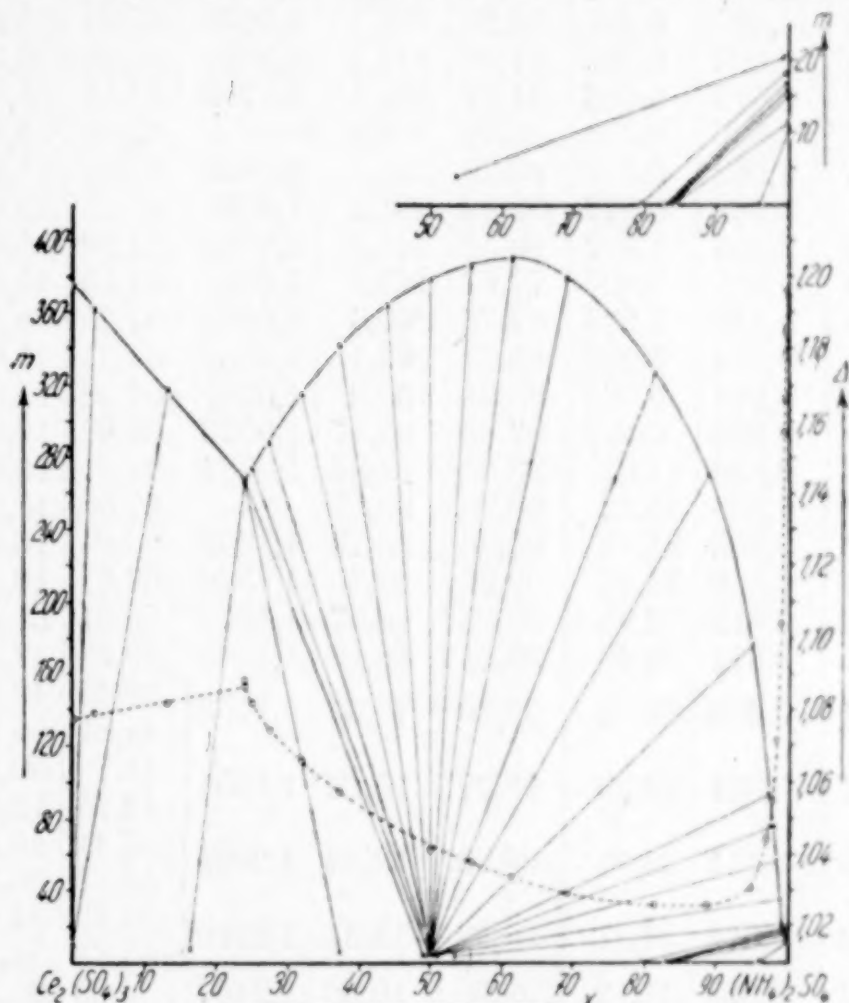


Abb. 3. Das System $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ bei 25°

Tabelle 1
Das System $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ bei 0°

Nr.	Rd. Tg.	Lösung				Dichte	Rückstand				Feste Phase
		Gew.-%		xm-Berechn.			Gew.-%		xm-Berechn.		
		% Ce	% NH ₄	x	m		% Ce	% NH ₄	x	m	
1	50	13,93	—	0	195,1	1,1572	72,08	—	0	12,22	Ce 12
2*	19	15,79	—	0	168,3	1,1775	79,79	—	0	7,99	Ce 8
3	52	14,30	0,259	7,27	176,0	1,1617	73,21	—	0	11,54	Ce 12
4	55	14,78	0,477	12,19	158,9	1,1646	75,21	0,83	4,53	9,59	Ce 12 u. 1:1:8
5*	24	16,49	0,451	10,53	142,2	1,1897	78,10	3,22	15,07	6,41	Ce 8 u. 1:1:8
6	55	14,82	0,481	12,26	158,2	1,1675	67,00	15,46	49,80	4,14	1:1:8
7	60	9,003	0,590	21,98	247,1	1,0951	67,20	15,56	49,90	4,05	1:1:8
8	32	6,519	0,683	31,07	309,5	1,0700	67,16	15,68	50,10	4,02	1:1:8
9	27	4,550	0,831	44,00	367,4	—	67,40	15,56	49,82	4,00	1:1:8
10	23	4,022	0,919	49,58	376,1	1,0435	67,20	15,66	50,07	4,02	1:1:8
11	28	3,663	0,977	53,43	382,3	1,0387	67,35	15,63	49,97	3,99	1:1:8
12	29	2,464	1,307	69,52	375,5	1,0310	67,26	15,65	50,03	4,00	1:1:8
13	62	1,965	1,605	77,87	343,2	1,0291	67,15	15,62	50,02	4,05	1:1:8
14	30	1,372	2,294	87,78	270,3	1,0283	67,25	15,55	49,86	4,04	1:1:8
15	34	0,994	3,401	93,63	193,1	1,0330	67,21	15,62	50,00	4,03	1:1:8
16	66	0,951	5,045	95,81	130,9	1,0389	67,03	15,83	50,39	4,00	1:1:8
17	39	0,850	6,910	97,23	95,17	1,0523	66,88	16,02	50,72	3,97	1:1:8
18	63	0,848	11,61	98,33	54,37	1,0784	67,01	15,88	50,51	3,99	1:1:8
19	39	0,869	15,33	98,70	39,57	—	67,00	15,96	50,60	3,96	1:1:8
20	67	0,856	21,15	99,06	26,79	1,1352	66,91	16,67	51,72	3,74	1:1:8
21	73	0,840	24,40	99,22	22,30	1,1546	67,21	16,28	51,04	3,80	1:1:8
22	71	0,819	27,95	99,36	18,57	1,1670	56,81	35,45	72,88	1,17	1:1:8 u. 1:4(-5)
23	31	0,811	28,45	99,35	18,10	1,1768	49,68	47,42	80,42	0,36	1:4(-5)
24	47	0,409	29,51	99,70	17,37	1,1792	39,42	49,51	84,39	1,38	1:4(-5)
							44,81	55,19	84,12	0	
25	57	0,301	31,59	99,77	15,78	1,1905	41,75	50,95	84,01	0,88	1:4(-5)
							44,75	53,65	83,77	0,18	
26	29	0,114	35,11	99,93	13,52	1,2092	37,41	49,32	85,00	1,66	1:4(-5)
							44,32	55,11	84,26	0,06	
27	69	0,072	37,31	99,99	12,31	1,2210	40,25	51,61	84,67	0,98	1:4(-5)
							45,81	54,19	83,56	0	
28	77	0,028	41,12	99,99	10,50	1,2407	4,86	95,32	98,88	0	1:4(-5) u. NH ₄
29	39	—	41,39	100	10,38	1,2398	—	—	—	—	NH ₄

* Metastabile Systeme.

von 0,47% das zuerst von JOLIN¹⁾ dargestellte Ce 12 stabil. Seine asbestwatteähnlich verfilzten Nadeln bildeten sich aus dem eingefüllten Ce 8 erst nach langem Rühren. Die Versuchssysteme 2 und 5 stellen also, wie der kleinere m -Wert der gesättigten Lösungen zu erkennen gibt, metastabile Überschreitungen des Ce 8s dar.

An Stelle des Ce 12s, das nach den Löslichkeitsuntersuchungen KOPPEL's²⁾ schon in rein wäßriger Lösung nur bis $+3^\circ$ stabil ist, tritt bei 25° bis zu A.s.-Konzentrationen von 0,6% das Ce.s. als 8 H

¹⁾ S. JOLIN, Bull. soc. chim. **21** (1874), 536.

²⁾ J. KOPPEL, Z. anorg. Chem. **41** (1904), 377; Chem. Zbl. (5) **8** (1904), 1370.

Tabelle 2
Das System $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ bei 25°

Phase	Nr.	Rd. Tg.	Lösung				Dichte	Rückstand				Feste Phase
			Gew.-%		xm-Berechn.			Gew.-%		xm-Berechn.		
			% Ce	% NH ₄	x	m		% Ce	% NH ₄	x	m	
2	30	22	7,78	—	0	374,0	1,0775	79,58	—	0	8,09	Ce 8
8	31	41	7,81	0,056	2,993	361,1	1,0791	79,81	—	0	7,98	Ce 8
2	32	43	7,94	0,279	13,13	317,1	1,0813	79,31	0,013	0,070	8,22	Ce 8
1:1:8	33	44	8,24	0,604	23,96	265,3	1,0860	75,95	3,440	16,31	7,16	Ce 8 u. 1:1:8
1:1:8	34	27	8,21	0,598	23,86	266,8	1,0882	72,06	9,922	37,19	4,95	Ce 8 u. 1:1:8
8	35	44	8,23	0,604	24,01	265,7	1,0868	67,21	14,89	48,82	4,30	Ce 8 u. 1:1:8
8	36	28	7,88	0,615	25,11	274,3	1,0818	67,26	15,46	49,74	4,08	1:1:8
8	37	43	7,32	0,644	27,48	287,8	1,0746	67,21	15,64	50,02	4,02	1:1:8
8	38	41	6,33	0,695	32,07	314,7	1,0664	67,31	15,71	50,09	3,97	1:1:8
8	39	45	5,44	0,751	37,26	341,4	1,0576	67,10	15,64	50,07	4,05	1:1:8
8	40	27	4,61	0,840	43,94	362,7	—	67,36	15,61	49,94	3,99	1:1:8
8	41	57	3,97	0,923	50,00	377,8	1,0416	67,15	15,64	50,05	4,04	1:1:8
8	42	46	3,46	1,010	55,67	386,1	1,0377	67,21	15,72	50,17	3,99	1:1:8
8	43	31	2,99	1,105	61,37	390,4	1,0337	67,02	15,64	50,10	4,07	1:1:8
8	44	36	2,54	1,320	69,08	369,0	1,0291	67,23	15,62	50,00	4,026	1:1:8
8	45	49	1,73	1,769	81,43	325,8	1,0263	67,30	15,61	49,96	4,01	1:1:8
8	46	28	1,25	2,320	88,82	270,7	1,0258	67,13	15,69	50,12	4,02	1:1:8
8	47	49	0,853	3,775	95,01	176,0	1,0303	67,31	15,75	50,18	3,96	1:1:8
8	48	24	0,845	7,031	97,27	93,46	1,0455	67,08	15,83	50,39	3,99	1:1:8
8	49	27	0,798	8,588	97,88	75,75	1,0554	66,96	15,93	50,58	3,98	1:1:8
8	50	50	0,780	11,27	98,42	56,33	1,0715	67,12	15,96	50,58	3,93	1:1:8
1:4(-5)	51	31	0,785	16,92	98,97	35,30	1,1043	66,81	16,16	50,97	3,94	1:1:8
-5)	52	24	0,779	25,98	99,31	20,52	1,1573	65,91	17,52	53,32	3,70	1:1:8
-5)	53	38	0,454	28,49	99,63	18,23	1,1664	52,21	46,70	79,38	0,14	1:1:8 u. 1:4(-5)
-5)	54	57	0,413	30,13	99,70	16,86	1,1789	46,92	53,00	82,94	0,01	1:4(-5)
-5)	55	51	0,325	31,60	99,72	15,75	1,1835	46,42	53,41	83,22	0,02	1:4(-5)
-5)	56	67	0,305	31,92	99,77	15,53	1,1860	45,35	54,41	83,77	0,03	1:4(-5)
-5)	57	54	0,248	32,94	99,82	14,85	1,1964	45,93	53,91	83,47	0,02	1:4(-5)
-5)	58	66	0,062	38,70	99,93	11,60	1,2220	45,25	54,75	83,89	0	1:4(-5)
-5)	59	72	—	43,17	100	9,65	1,2434	14,93	85,07	96,07	0	1:4(-5) u. NH ₄
u. NH ₄	60	26	—	43,42	100	9,55	1,2419	—	—	—	—	NH ₄

auf. Wie die Abb. 2 und 3 veranschaulichen, wird der größte Teil des x -Bereiches bei beiden Temperaturen von dem 1:1:8-DS. beherrscht. Seine Verdünnungskurven weisen ein ausgeprägtes Verdünnungsmaximum auf, das nicht bei $x = 50$, sondern $x =$ etwa 60 liegt. Die spiegelbildlich verlaufenden Dichtekurven erreichen ihr Minimum nicht an der gleichen Stelle, sondern bei $x =$ etwa 85. Eine Ausnahme, die sich einfügt in die Reihe von Merkwürdigkeiten, welche die Salze der seltenen Erden auszeichnen, ist die Erscheinung, daß die Verdünnungskurve des 1:1:8-DS.es bei 25° in ihrem Verlauf mit einer erstaunlichen Genauigkeit mit der bei 0° erhaltenen zusammenfällt. Das 1:1:8-DS. besitzt also eine von der Temperatur unabhängige, konstante Löslichkeit. Bei Wachsen des A.s.-Gehaltes der Lösungen über 28% bei 0° , über 28,5% bei 25° tritt das schon

von B.¹⁾ gefundene 1:5-DS. als stabile feste Phase auf. Um Klarheit über seine wahre Zusammensetzung zu gewinnen, haben wir es bei 0° sowohl direkt wie indirekt analysiert. Wie aus Tabelle 1 zu ersehen, führten jedoch die Ergebnisse der direkten Analyse zu einem von 80,4 auf 84,7 anwachsenden, die in Abb. 2 ausgewertete Restmethode zu einem bei 83 liegenden Mischungswert, so daß das in dem Salze vorliegende Molekularverhältnis unsicher bleibt.

Um die von B. bei 16° und von Z. bei 25° erhaltenen Untersuchungsergebnisse mit den unseren vergleichend beurteilen zu können,

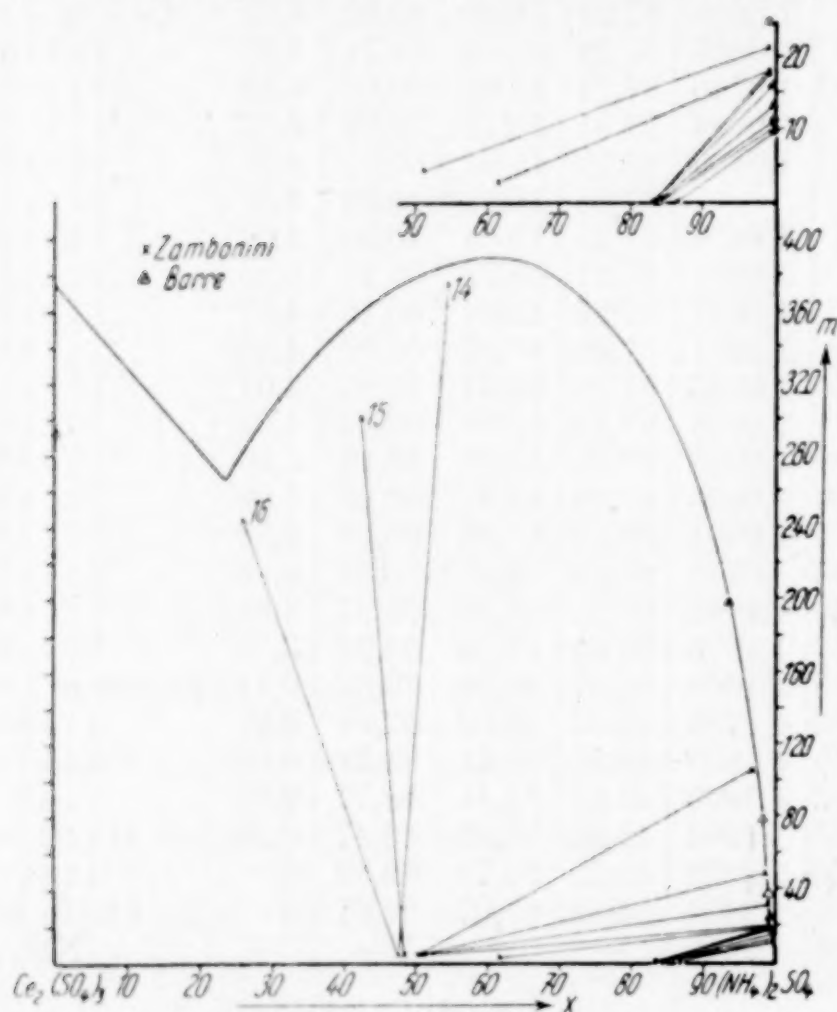


Abb. 4. Die Ergebnisse ZAMBONINI's u. BARRE's

bringt Abb. 4 ihre für die xm -Darstellung umgerechneten Werte gemeinsam mit der von uns festgelegten 25°-Isotherme. Die Lage der Punkte 14, 15 und 16 beweist zunächst, daß diese von Z. als Zweisalzpunkte $Ce_8-1:1:8$ gekennzeichneten Systeme in Wirklichkeit der 1:1:8-Kurve angehören, außerdem noch nicht endgültig eingestellt waren, obwohl Z. seiner Angabe nach das wahre Gleichgewicht bis 15 Tage lang abgewartet hat.

Im übrigen ordnen sich

seine wie auch B.'s Punkte gut unserer Kurve ein, vor allem fällt der von Z. ermittelte Zweisalzpunkt 1:1:8–1:5 genau mit unserem zusammen. Allerdings widersprechen unsere Löslichkeitsbefunde der von Z. aufgestellten Behauptung, daß das Ce.s. in A.s.-lösungen bei einem 35,7% übersteigenden Gehalt nicht mehr in messbaren Mengen nachzuweisen wäre. In Übereinstimmung mit den von B. bei 16° gemachten Beobachtungen konnten wir sogar bei 99,5° in den gesättigten, also hochkonzentrierten A.s.-lösungen wenn auch sehr kleine, doch noch eben bestimmbare Ce.s.-Mengen feststellen. Während also das Ce.s. durch Sättigen mit Natrium- oder Kaliumsulfat vollkommen

¹⁾ l. c., vgl. Anmerkung 1, S. 212.

aus seiner Lösung zur Abscheidung gebracht werden kann, hält das A.s. Spuren von ihm gelöst zurück.

Die gleichen Gründe, die uns seinerzeit veranlaßten, in dem an K_2SO_4 reichsten DS. das Vorliegen eines molekularen Bindungsverhältnisses 1 : 4 anzunehmen, lassen mit noch größerer Berechtigung für das analoge A.s.-DS. auf die gleiche Zusammensetzung schließen, wie überhaupt die Gradzahligkeit im Molekularverhältnis bei den stabilen Hy-

draten und A.s.-DS.en des Ce.s.s bevorzugt zu sein scheint. Da z. B. bei 0° im Existenzgebiet des 1 : 4- K_2SO_4 -DS.es die K_2SO_4 -Konzentration der gesättigten Lösungen nur zwischen 0,7—6,8% variiert, bei dem A.s.-DS. dagegen zwischen 28% und 41% A.s. liegt, ist die Gefahr, daß A.s. eingeschlossen oder adsorbiert wird, hier weit größer. Vor allem wird sich diese hochkonzentrierte Mutterlauge von dem vollkommen inkongruent löslichen DS. rein mechanisch niemals restlos entfernen

lassen. Wenn also Z.'s direkten Analysen entstammende x -Werte für das 1 : 1 : 8-DS. schon von 47,6 bis auf 51,2 ansteigen, er andererseits für das 1 : 5-DS. bei der viel höheren A.s.-Konzentration der Mutterlaugen sehr genau das richtige Salzmischungsverhältnis findet, so beweist das nur, daß dieses DS. in Wirklichkeit weniger A. s. enthalten muß. Zweckmäßig ist also auch hier, da sich das Salz in reinem Zustande mechanisch überhaupt nicht isolieren lassen wird, seine Zusammensetzung als 1 : 4(—5) zu kennzeichnen.

Neben dem 1 : 4(—5)-DS., das sich bei allen Temperaturen nahezu auf dem gleichen Gebiet behauptet, erscheinen bei 50°

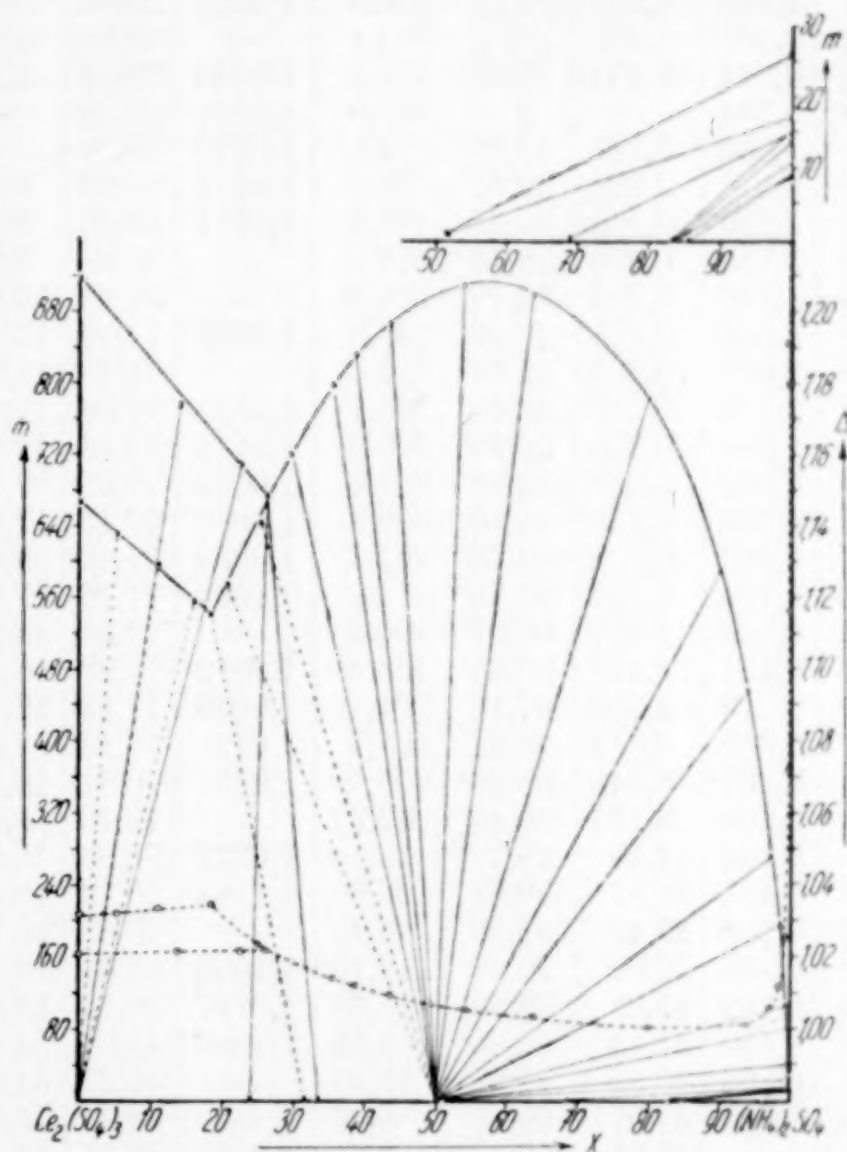


Abb. 5. Das System $Ce_2(SO_4)_3-(NH_4)_2SO_4-H_2O$ bei 50°

Tabelle 3
Das System $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ bei 50°

Nr.	Rd. Tg.	Lösung				Dichte	Rückstand				Feste Phase	Nr.
		Gew.-%		x m-Berechn.			Gew.-%		x m-Berechn.			
		% Ce	% NH ₄	x	m		% Ce	% NH ₄	x	m		
61*	33	4,515	—	0	667,3	1,0311	79,88	—	0	7,95	Ce 8	95
62*	34	4,532	0,059	5,284	629,2	1,0314	79,75	—	0	8,01	Ce 8	96
63*	27	4,465	0,131	11,21	598,5	1,0329	79,82	—	0	7,98	Ce 8	97
64*	41	4,560	0,202	16,01	553,4	—	79,66	0,058	0,312	8,00	Ce 8	98
65*	43	4,544	0,237	18,32	539,9	1,0340	79,30	8,537	31,66	3,31	Ce 8 u. 1:1:2	99
66	38	3,334	—	0	915,0	1,0207	88,72	—	0	4,01	Ce 4	100
67	21	3,386	0,127	13,90	774,1	1,0212	88,78	—	0	3,99	Ce 4	101
68	39	3,318	0,226	22,67	709,4	1,0214	88,56	0,031	0,150	4,06	Ce 4	102
69	75	3,320	0,275	26,27	675,6	1,0217	82,27	9,65	33,55	2,06	Ce 4 u. 1:1:2	103
70	57	3,319	0,276	26,36	675,1	—	80,98	5,97	24,08	3,86	Ce 4 u. 1:1:2	104
71*	24	4,160	0,253	20,74	574,6	—	77,21	17,89	49,89	1,00	1:1:2	105
72*	35	3,532	0,278	25,29	641,8	1,0236	77,12	17,94	50,01	1,01	1:1:2	106
73	25	2,981	0,293	29,73	719,4	—	77,15	18,01	50,10	0,99	1:1:2	107
74	37	2,477	0,318	35,58	797,7	1,0135	77,09	17,90	49,97	1,02	1:1:2	108
75	36	2,260	0,335	38,93	830,3	1,0117	77,16	17,93	50,00	1,00	1:1:2	109
76	153	2,008	0,359	43,50	867,4	1,0094	77,05	17,96	50,09	1,02	1:1:2	110
77	59	1,559	0,428	54,16	909,3	1,0056	77,13	17,92	49,99	1,01	1:1:2	111
78	167	1,250	0,512	63,78	897,4	1,0034	77,10	18,02	50,14	1,00	1:1:2	112
79	38	0,797	0,747	80,13	774,1	1,0004	77,18	17,98	50,06	0,99	1:1:2	113
80	29	0,529	1,104	90,07	590,0	—	77,01	18,03	50,17	1,01	1:1:2	114
81	68	0,421	1,479	93,85	456,4	1,0012	76,98	18,13	50,34	0,996	1:1:2	115
82	151	0,319	2,550	97,16	271,4	1,0060	77,12	18,00	50,10	0,996	1:1:2	116
83	37	0,249	3,515	98,33	197,4	1,0121	77,13	17,98	50,07	0,998	1:1:2	117
84	54	0,201	6,340	99,28	107,4	1,0254	76,81	18,21	50,48	1,013	1:1:2	118
85	69	0,209	8,127	99,40	82,21	—	76,78	18,34	50,67	0,989	1:1:2	119
86	168	0,194	14,45	99,72	43,19	1,0722	76,80	18,66	51,11	0,912	1:1:2	120
87	70	0,193	21,87	99,82	26,08	1,1164	76,72	18,84	51,36	0,896	1:1:2	121
88	72	0,190	29,49	99,86	17,47	—	76,53	19,12	51,80	0,864	1:1:2	122
89	53	0,188	32,60	99,88	15,10	1,1800	64,31	32,83	68,71	0,429	1:1:2 u. 1:4(-5)	123
90	36	0,189	32,65	99,88	15,07	1,1797	46,52	53,45	83,20	0,003	1:4(-5)	124
91	159	0,170	34,43	99,88	13,91	1,1910	45,61	54,30	83,66	0,010	1:4(-5)	125
92	61	0,102	40,35	99,93	10,81	—	45,25	54,60	83,85	0,017	1:4(-5)	126
93	63	0,026	44,91	99,99	8,99	—	44,21	55,62	84,41	0,019	1:4(-5)	127
94	57	—	45,72	100	8,71	1,2488	42,54	57,40	85,31	0,006	1:4(-5) u. NH ₄	128

neue Salze. Das Ce.s. tritt als das nach den K.schen Untersuchungen schon in rein wäßriger Lösung ab 42° stabile Ce 4 auf. Es bildet sich allerdings aus angesetztem Ce 8, wie die metastabilen Überschreitungen in den VS.en 61—65 in Tabelle 3 lehren, selbst nach 6 wöchigem Schütteln nicht spontan. Bei den absolut stabilen Gleichgewichten entsprechenden VS.en 66—70 mußte deshalb das Ce 4 künstlich als BK. eingeführt werden. Die 1:1-Verbindung erscheint bei dieser Temperatur in einer überaus merkwürdigen Form, nämlich als schwammige, anscheinend aus verfilzten Blättchen bestehende, watteähnliche Masse, die wohl klar, aber sehr langsam und nur schwach sedimentierte und beim Abnutschen erstaunlich

Tabelle 4
Das System $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ bei 75°

Nr.	Rd. Tg.	Lösung				Dichte	Rückstand				Feste Phase
		Gew.-%		x m-Berechn.			Gew.-%		x m-Berechn.		
		% Ce	% NH ₄	x	m		% Ce	% NH ₄	x	m	
95	65	1,087		0	2870	0,9830	89,03	—	0	3,89	Ce 4
96	49	1,081	0,038	13,14	2508	0,9848	88,89	—	0	3,94	Ce 4
97	52	1,083	0,171	40,46	1713	0,9874	88,68	—	0	4,03	Ce 4
98	61	1,087	0,254	50,10	1428	0,9882	88,85	—	0	3,96	Ce 4
99*	57	1,108	0,320	55,42	1251	0,9883	88,59	0,02	0,097	4,06	Ce 4
100*	47	1,111	0,357	58,02	1174	0,9889	88,75	0,02	0,111	3,99	Ce 4
101	69	1,094	0,296	53,78	1314	0,9885	82,02	11,18	36,97	1,66	Ce 4 u. 1:1:2
102*	51	1,119	0,292	52,90	1310	0,9888	77,03	17,87	49,96	1,05	1:1:2
103	57	0,964	0,330	59,55	1306	0,9859	77,18	17,78	49,77	1,03	1:1:2
104	46	0,824	0,373	66,09	1282	0,9838	77,16	17,80	49,82	1,03	1:1:2
105	68	0,718	0,428	71,93	1218	0,9820	76,86	17,89	50,03	1,08	1:1:2
106	45	0,602	0,514	78,59	1110	0,9813	76,87	17,94	50,10	1,06	1:1:2
107	67	0,510	0,598	83,47	1013	0,9810	76,90	17,88	50,01	1,07	1:1:2
108	37	0,397	0,797	89,62	814,9	0,9814	77,01	18,01	50,14	1,02	1:1:2
109	72	0,350	0,968	92,23	689,8	0,9822	77,04	17,95	50,07	1,02	1:1:2
110	35	0,310	1,240	94,52	550,3	0,9839	77,17	18,02	50,10	0,981	1:1:2
111	71	0,296	1,532	95,68	449,4	0,9880	79,20	18,46	50,07	0,474	1:1:2 u. 1:1:0
112*	33	0,373	1,244	93,50	542,5	0,9862	81,01	18,86	50,03	0,025	1:1:0
113*	31	0,371	1,419	94,26	478,4	0,9874	80,98	18,91	50,13	0,021	1:1:0
114*	32	0,332	1,498	95,10	456,9	0,9878	80,58	18,71	49,96	0,139	1:1:0
115	46	0,330	1,621	95,48	423,5	0,9888	81,09	18,91	50,08	0	1:1:0
116	32	0,325	1,818	96,03	379,0	0,9903	81,11	18,89	50,05	0	1:1:0
117	47	0,321	2,207	96,77	313,4	0,9927	80,87	18,99	50,27	0,028	1:1:0
118	30	0,267	3,343	98,17	207,6	0,9988	80,81	19,01	50,28	0,035	1:1:0
119	65	0,232	6,128	99,15	111,1	1,0107	80,74	18,94	50,24	0,064	1:1:0
120	48	0,181	9,080	99,54	72,95	1,0234	80,81	19,17	50,49	0	1:1:0
121	33	0,176	16,27	99,77	37,58	1,0660	80,42	19,57	51,14	0	1:1:0
122	32	0,161	26,18	99,84	20,61	1,1250	80,53	19,47	50,96	0	1:1:0
123*	21	0,188	30,82	99,88	16,40	1,1521	76,41	19,19	51,94	0,874	1:1:2
124	22	0,155	31,06	99,86	16,22	1,1565	79,97	20,02	51,84	0	1:1:0
125	66	0,168	36,11	99,88	12,92	1,1901	72,63	27,01	61,55	0,060	1:1:0 u. 1:4(-5)
126	48	0,162	38,95	99,95	11,46	1,2027	46,50	53,50	83,22	0	1:4(-5)
127	38	0,109	41,40	99,95	10,35	1,2120	44,03	55,39	84,39	0,065	1:4(-5)
128	31	0,091	44,25	99,95	9,22	1,2300	45,05	54,93	83,99	0	1:4(-5)
129	51	—	48,34	100	7,84	1,2527	14,48	85,41	96,18	0,009	1:4(-5) u. NH ₄

stark zusammenschrumpfte. Nach sorgfältigem Abpressen auf Ton und einstündiger Lufttrocknung konnte dieses Salz, wie die in Tabelle 3 angeführten Ergebnisse der direkten BK.-Analysen beweisen, einwandfrei als 1:1:2-DS. identifiziert werden. Das Feld des 1:1:8-DS. es stößt also nicht, wie nach den vorliegenden Forschungsergebnissen zu erwarten war, an das des 1:1:0-DS. es, es tritt vielmehr als Zwischenglied dieses bisher in der Literatur noch nicht beschriebene, auch von dem K_2SO_4 über den größten Teil des Gebietes gebildete 1:1:2-Salz auf. Damit findet die schon von J. und W. gemachte Beobachtung, daß das 1:1:8-DS.

bei 100° im Trockenschrank nur sechs Moleküle Wasser verliert, eine einfache Erklärung. W. hat somit seine Löslichkeitsmessungen oberhalb von 50° z. T. an einem gar nicht stabilen oder aber, wie noch dargelegt werden wird, nicht kongruent löslichen Salz durchgeführt. Mit wachsender Gesamtkonzentration in der Lösung, wenn die Verdünnung unter $m = \text{etwa } 100$ sinkt, geht das 1:1:2-DS. aus

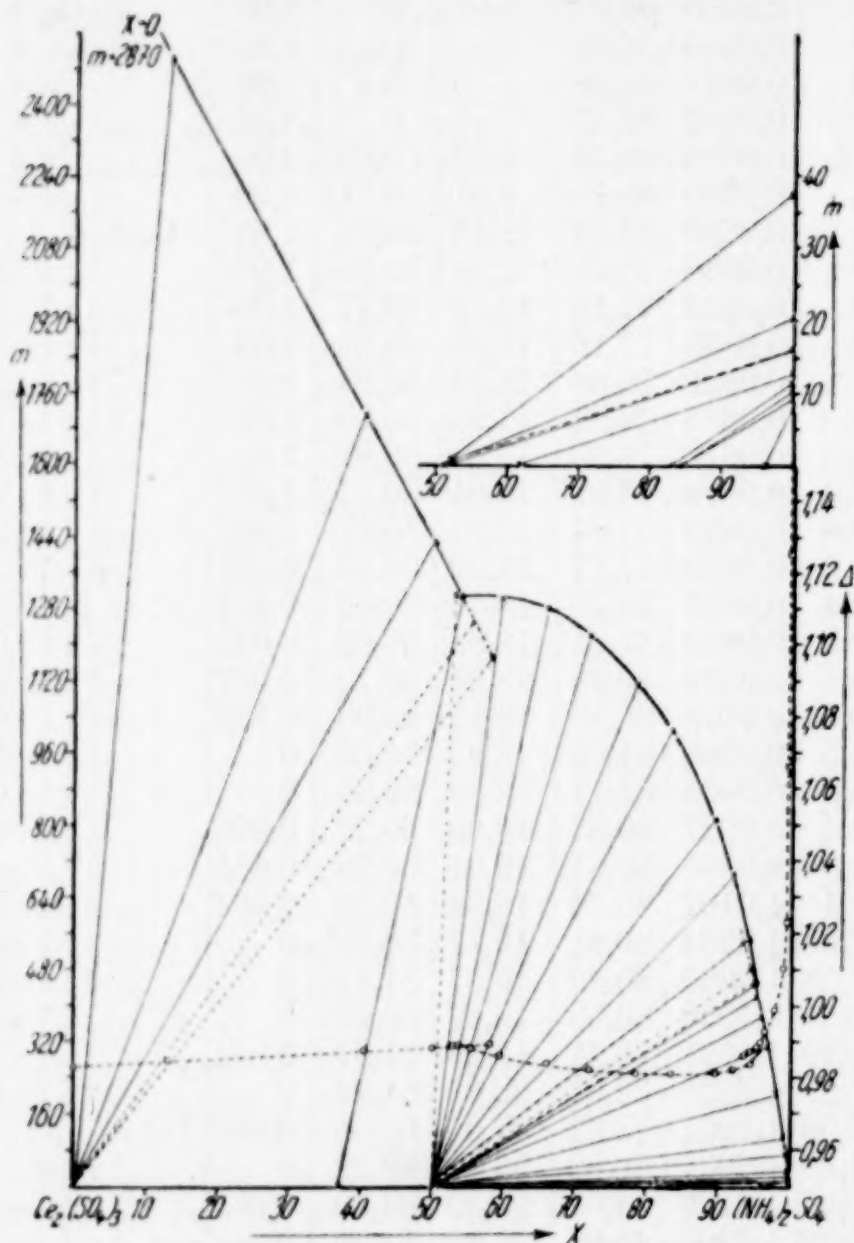


Abb. 6. Das System $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ bei 75°

seiner voluminös gequollenen allmählich in eine fein kristallisierte, rasch absetzende Form über, ohne seine Zusammensetzung zu ändern. Die Vermutung, daß bei höheren A.s.-Konzentrationen vielleicht doch das 1:1:0-DS. die größere Stabilität besitzen würde, bestätigte sich nicht, denn in den VS.en 81, 85, 87 und 88, in denen das entstandene 1:1:2-DS. durch 1:1:0-DS. ersetzt wurde, wandelte sich dieses freiwillig wieder in das 2H zurück.

In Abb. 6, welche die von uns bei 75° gefundenen Löslichkeitsverhältnisse graphisch

wiedergibt, fällt vor allem auf, wie stark das Ce 4, dessen Löslichkeitsabnahme die aller anderen hier auftretenden Salze weit übertrifft, mit seinem Felde vorstößt. Das neu gefundene 1:1:2-DS. erscheint auch hier mit einem großen, sich über einen x -Bereich von 54—95 erstreckenden Kurvenast und zwar nur in fein kristallisierter, rasch absetzender Form. Bei A.s.-Konzentrationen oberhalb von 1,5% entwässert es sich freiwillig zu dem 1:1:0-DS. Die genaue experimentelle Sicherstellung des Zweisalzpunktes 1:1:2—1:1:0 war bei der geringen x -Differenz im Kurvenverlauf beider Salze am Schnittpunkte sehr erschwert. Da metastabile

Überschreitungen nach beiden Richtungen zu befürchten waren, mußten in dem fraglichen Gebiete beide Salze künstlich angesetzt und auf ihre Beständigkeit und Löslichkeit geprüft werden. So wurden in den VS.en 110, 115 und 117 nach einer Rührdauer von einer Woche die BK. durch das 1:1:2-DS., in 109, 112 und 113 durch das 1:1:0-DS. ersetzt. Da sich das 2H. in 115 und 117 entwässerte, das wasserfreie Salz in 109 hydratisierte, in 112 und 113 erhalten blieb, aber zu unter der Verdünnungskurve des 1:1:2-DS.es liegenden m -Werten führte, stellen 112, 113 und 114 metastabile Überschreitungen des wasserfreien DS.es, 123 des 1:1:2-DS.es dar. Der Schnittpunkt der Kurven mußte somit bei $x = 95$ liegen. Tatsächlich blieben beide in dem VS. 111 gleichzeitig eingeführten DS.e auch nach 10wöchigem Schütteln nebeneinander beständig.

Wie aus Abb. 7 und Tabelle 5 ersichtlich, ist bei $99,5^\circ$ das

1:1:2-DS. verschwunden. Neben dem Ce 4 und dem 1:4(—5)-DS. tritt nur noch das wasserfreie 1:1:0-DS. auf. Dem stark vordrängenden Ce 4 gegenüber kann es sich erst bei einem Salz-mischungsverhältnis über $x = 76$ stabil in den gesättigten Lösungen behaupten, ist also, wie bereits sein 2H bei 75° , nicht kongruent löslich. Der der Raumersparnis wegen nur unvollständig eingetragene Kurvenast des Ce 4s erreicht bei $x=0$ eine Verdünnung von $m = 7288$.

Die fünf von uns untersuchten Isothermen stellen Zahl und Art der zwischen 0° und 100° in dem ternären Systeme

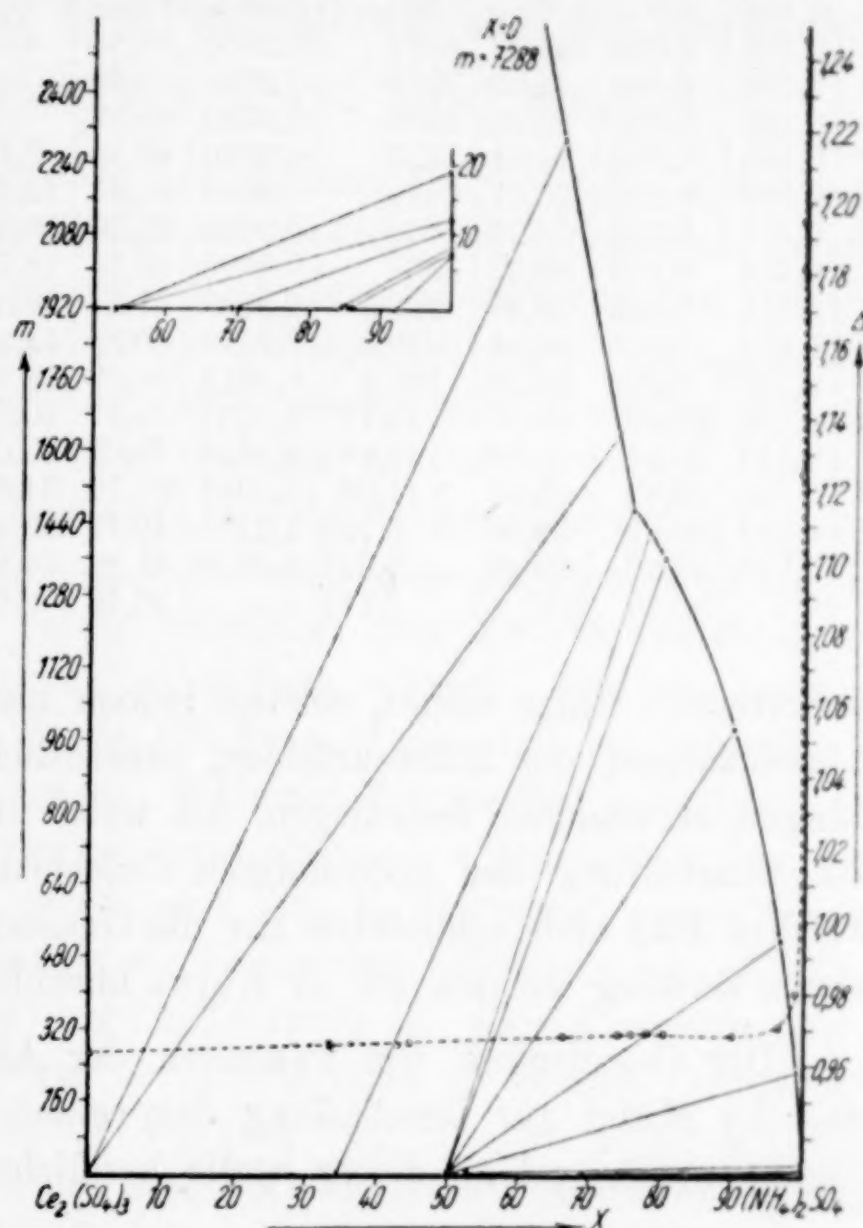
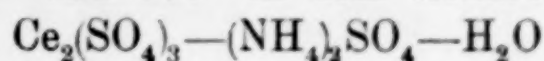


Abb. 7. Das System $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ bei $99,5^\circ$

Tabelle 5
Das System $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ bei $99,5^\circ$

Nr.	Rd. Tg.	Lösung				Dichte	Rückstand				Feste Phase
		Gew.-%		xm -Berechn.			Gew.-%		xm -Berechn.		
		% Ce	% NH ₄	x	m		% Ce	% NH ₄	x	m	
130	79	0,431	0,0	0	7288	0,9631	88,45	—	0	4,109	Ce 4
131	36	0,433	0,050	33,42	4827	0,9655	88,64	—	0	4,043	Ce 4
132	23	0,436	0,082	44,81	3972	0,9666	88,90	—	0	3,940	Ce 4
133	22	0,459	0,209	66,22	2308	0,9683	88,82	—	0	3,970	Ce 4
134	22	0,493	0,326	74,01	1650	0,9686	88,53	0,132	0,637	4,015	Ce 4
135	29	0,509	0,373	75,91	1479	0,9692	84,41	10,45	34,74	1,257	Ce 4 u. 1:1:0
136	35	0,476	0,397	78,23	1432	0,9691	81,20	18,80	49,90	0	1:1:0
137	37	0,451	0,427	80,32	1368	0,9690	80,94	18,76	49,94	0,059	1:1:0
138	24	0,311	0,659	90,14	993,1	0,9693	81,21	18,84	49,95	0	1:1:0
139	17	0,191	1,345	96,81	519,8	0,9710	80,93	18,93	50,18	0,027	1:1:0
140	21	0,135	3,082	99,00	227,9	0,9811	80,37	18,99	50,42	0,125	1:1:0
141	20	0,128	27,62	99,93	19,17	1,1245	79,37	20,53	52,70	0,019	1:1:0
142	14	0,117	36,95	99,94	12,48	1,1820	79,01	20,67	52,97	0,060	1:1:0
143	28	0,106	39,83	99,95	11,05	1,1953	65,78	34,01	69,00	0,031	1:1:0 u. 1:4 (-5)
144	19	0,109	45,67	99,96	8,702	1,2316	42,13	53,36	84,50	0,524	1:4 (-5)
145	21	0,070	48,28	99,97	7,841	1,2458	41,29	56,32	85,45	0,266	1:4 (-5)
146	25	0	50,75	100	7,117	—	26,76	72,64	92,12	0,056	1:4 (-5) NH ₄

auf tretenden Salze sicher, reichen jedoch nicht aus, die polythermen Abgrenzungen der Existenzfelder, namentlich der drei 1:1-Verbindungen, einwandfrei festzulegen. Zu welch unerwarteten Ergebnissen die Bearbeitung der notwendigen Zwischenisothermen führte und welches Bild sich schließlich für die Gesamtpolytherme des Systems ergab, darüber werden wir in Kürze abschließend berichten.

Der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule, die uns die Mittel zur Beschaffung des reinen Ceriumsulfats zur Verfügung stellte, sei an dieser Stelle herzlichst Dank gesagt.

Aachen, Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. April 1938.

Über die Wertigkeit des Praseodyms und des Terbiums

Von WILHELM PRANDTL und GEORG RIEDER

Drei von den Elementen der seltenen Erden bilden außer dem normalen Sesquioxyd sauerstoffreichere Oxyde und bekunden damit, daß sie auch noch mehr als dreiwertig auftreten können: Cer, Praseodym und Terbium. Unbestritten ist seit jeher die Vierwertigkeit des Cers in dem hellgelben, sehr beständigen Dioxyd CeO_2 und dessen Salzen. Keine Klarheit besteht dagegen über die Wertigkeit der beiden anderen Elemente in ihren sauerstoffreicheren, dunkel gefärbten Oxyden, von denen sich keine Salze ableiten. Das höhere Terbiumoxyd ist wegen seiner Seltenheit und der Schwierigkeit, es rein darzustellen, bisher nur mangelhaft bekannt. Die viel leichter zugänglichen schwarzen Oxyde des Praseodyms sind von zahlreichen Forschern untersucht worden. Während die meisten von ihnen sie als Verbindungen mit vierwertigem Praseodym betrachten, hat der eine von uns in einer gemeinsam mit K. HUTTNER¹⁾ ausgeführten umfangreichen Untersuchung die Vermutung ausgesprochen, daß das Praseodym in diesen Oxyden fünfwertig ist, ohne allerdings überzeugende chemische Beweise dafür erbringen zu können. Diese Beweise haben wir nunmehr im Verlaufe der Arbeiten erhalten, über welche hier berichtet werden soll. Sie erstrecken sich auch auf das braune Terbiumoxyd, das bisher allgemein als ein Analogon des höheren Praseodymoxydes betrachtet wurde, ohne es, wie wir zeigen können, in Wirklichkeit zu sein.

I. Über die Fünfwertigkeit des Praseodyms

PRANDTL und HUTTNER wollten den Beweis für die Fünfwertigkeit des Praseodyms in den Oxyden Pr_6O_{11} , das sie als basisches Praseodympraseodymat $2\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Pr}_2\text{O}_5$ betrachten, und PrO_2 bzw. Pr_2O_4 , das dann als neutrales Praseodympraseodymat $\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Pr}_2\text{O}_5$ oder $\overset{\text{III}}{\text{Pr}}\left[\overset{\text{V}}{\text{PrO}_4}\right]$ zu bezeichnen ist, dadurch erbringen, daß sie in diesen

¹⁾ W. PRANDTL u. K. HUTTNER, Z. anorg. allg. Chem. **149** (1925), 235 bis 262.

Praseodymaten das dreiwertige Praseodym durch eine andere Basis zu ersetzen versuchten. Das Gelingen dieser Versuche wäre daran zu erkennen gewesen, daß das molekulare Verhältnis zwischen dem Sauerstoff, der unter Praseodymatbildung gebunden wird, und dem ursprünglich vorhandenen Praseodymsesquioxyd dasjenige des Pr_6O_{11} bzw. Pr_2O_3 übersteigt. Da die Praseodymate von Säuren zu Salzen des dreiwertigen Praseodyms gelöst werden unter Freiwerden von atomarem Sauerstoff, der oxydierend wirken kann, nennen wir den Sauerstoff, der beim Übergang von Praseodymsesquioxyd in Praseodymat gebunden wird, „aktiven Sauerstoff“. Das Verhältnis aktiver $\text{O}:\text{Pr}_2\text{O}_3$ beträgt

im Praseodympraseodymat Pr_6O_{11}	2:3 oder 0,667
im Praseodymdioxyd Pr_2O_4	1:1 „ 1,00
im Praseodympentoxyd Pr_2O_5	2:1 „ 2,00.

Aus diesen Überlegungen heraus stellten PRANDTL und HUTTNER eine Reihe von Praseodym-Lanthan-oxydgemischen in verschiedenen Verhältnissen her, erhitzten sie in Luft bis zur Gewichtskonstanz und bestimmten dann darin das Verhältnis von aktivem Sauerstoff zu Pr_2O_3 . Aus dessen Ansteigen von 0,667 im reinen Pr_6O_{11} auf etwa 0,86 in dem Gemisch $3\text{Pr}_2\text{O}_3 + 2\text{La}_2\text{O}_3$ ergab sich, daß tatsächlich Lanthanpraseodymat gebildet wird, jedoch nur sehr unvollständig. Mit dem weiteren Ansteigen des Lanthangehaltes der Mischungen sinkt aber das Sauerstoffverhältnis rasch unter 0,66 und erreicht in dem Gemisch $1\text{Pr}_2\text{O}_3 + 9\text{La}_2\text{O}_3$ den Wert von etwa 0,1, ein Zeichen, daß überschüssiges La_2O_3 die Oxydation des Pr_2O_3 verhindert. Später haben W. PRANDTL und H. DUCRUE nicht veröffentlichte analoge Versuche mit Praseodym-Neodym-oxydgemischen ausgeführt, die ein ähnliches Resultat ergaben — ein Maximum des Sauerstoffverhältnisses von 0,85 bei dem Gemisch $3\text{Pr}_2\text{O}_3 + 2\text{Nd}_2\text{O}_3$ und Abfallen mit steigendem Neodymgehalt der Gemische; der Abfall geht aber langsamer vor sich und nicht so weit wie bei den analogen Praseodym-Lanthan-oxydgemischen. In dem Gemisch $1\text{Pr}_2\text{O}_3 + 9\text{Nd}_2\text{O}_3$ beträgt das Sauerstoffverhältnis noch 0,44. Dieses Ergebnis veranlaßte W. PRANDTL, mit LORE GILLITZER die Versuche auf Gemische von Praseodymoxyd mit den Oxyden der Erdelemente Samarium, Gadolinium und Yttrium auszudehnen. Es zeigte sich, daß diese Oxyde, auch in großem Überschuß zugesetzt, die Oxydation des Praseodyms nicht nur nicht verhindern, sondern sogar begünstigen. Wiederum stieg das Sauerstoffverhältnis bei dem Gemisch $3\text{Pr}_2\text{O}_3 + 2\overset{\text{III}}{\text{Me}}_2\text{O}_3$ auf etwa 0,8 bis 0,85 und dann mit zu-

nehmendem Oxydzusatz langsam weiter auf etwa 0,9 und darüber. Der dem Praseodymdioxyd entsprechende Wert 1 wurde aber nie ganz erreicht, geschweige denn überschritten.

Obwohl diese (nicht veröffentlichten) Versuche keine Anzeichen für eine höhere Wertigkeit des Praseodyms als die Vierwertigkeit lieferten, so haben wir doch trotzdem an sie anknüpfend die Bemühungen, das Praseodym höher zu oxydieren, fortgesetzt, indem wir auf Gemische von Praseodym- und Yttriumoxyd bei erhöhter Temperatur nicht nur Luft, sondern auch reinen Sauerstoff von verschiedenem Druck einwirken ließen. Das Ergebnis dieser Versuche zeigt die folgende Tabelle, welche aus den Mittelwerten sehr zahlreicher Einzelergebnisse zusammengestellt ist. Alle Versuche wurden zur Vermeidung von Zufallsergebnissen und Täuschungen öfters wiederholt, wobei sich stets gute Übereinstimmung der gefundenen Werte ergab. Eine wesentliche Steigerung des Sauerstoffverhältnisses wird weder durch Erhöhung des Druckes bis auf 50 Atm., noch durch Verlängerung der Erhitzungsdauer über 2 Stunden erzielt.

Tabelle 1

Oxydgemisch Mole $\text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$	Atome Sauerstoff, aufgenommen von 1 Mol Pr_2O_3		
	beim Glühen in Luft	beim Erhitzen auf 350° in O_2 von 1 Atm.	15 Atm.
1 + 0	0,65 (Pr_6O_{11})	0,78	1,07 (Pr_2O_4)
1 + 1	0,77	0,94	1,16
1 + 2	0,86	1,09	1,14
1 + 3	1,05	—	1,43
1 + 4	1,03	1,09	1,62
1 + 5	1,00	1,24	1,57
1 + 6	0,99	0,99	1,75
1 + 7	1,11	1,61	1,71
1 + 8	0,92	1,33	1,68
1 + 9	1,03	1,41	1,80

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß das Praseodymoxyd im Gemische mit Yttriumoxyd beim Glühen an der Luft nur scheinbar in die vierwertige Stufe übergeht; denn schon beim Erhitzen in Sauerstoff von Atmosphärendruck übersteigt das Sauerstoffverhältnis den für vierwertiges Praseodym geltenden Wert 1 sehr erheblich, und beim Erhitzen in Sauerstoff von höherem Druck nähert es sich immer mehr dem für fünfwertiges Praseodym geltenden Wert 2, d. h. unter diesen Bedingungen geht der größte Teil des vorhandenen Praseodyms in das Yttriumpraseodymat YPrO_4 mit fünfwertigem Praseodym über.

Die Praseodymatbildung macht sich auch in der Farbe der Oxydgemische bemerkbar. Das Praseodympraseodymat Pr_6O_{11} ist je nach dem Verteilungszustand schwarz bis dunkelbraun gefärbt. Seine Gemische mit dem farblosen Yttriumoxyd sind selbstverständlich um so heller gefärbt, je yttriumreicher sie sind; doch ist ein Gemisch mit dem atomaren Verhältnis $1\text{Pr} + 4\text{Y}$ in der Farbe kaum von einem solchen mit dem Verhältnis $1\text{Pr} + 9\text{Y}$ zu unterscheiden. Die durch Erhitzen in Sauerstoff unter Druck oxydierten Gemische zeigen nach dem Erkalten leuchtend rotbraune bis rote Farbe; in der Hitze sind sie stumpf braun gefärbt.

Bei stärkerem Erhitzen dissoziieren die Praseodymate in Praseodymsesquioxyd und Sauerstoff, beim Erkalten wird der verlorene Sauerstoff je nach der Abkühlungsdauer mehr oder weniger vollständig wieder aufgenommen. Es ist deshalb für die möglichst weitgehende Praseodymatbildung notwendig, die Temperatur nicht zu sehr zu steigern, hohe Sauerstoffkonzentration anzuwenden und in Sauerstoff langsam erkalten zu lassen. Schon PRANDTL und HUTTNER (l. c.) haben gezeigt, daß das neutrale Praseodympraseodymat $\text{Pr}^{\text{III}}[\text{Pr}^{\text{V}}\text{O}_4]$ durch lange andauerndes Erhitzen von Pr_2O_3 oder Pr_6O_{11} im Sauerstoffstrom auf 300° erhalten werden kann. H. A. PAGEL und P. BRINTON¹⁾ gelangten schneller dazu, als sie Pr_6O_{11} in Sauerstoff unter Druck erhitzten.

II. Über die Vierwertigkeit des Terbiums

Dem schwarzen Praseodymoxyd, dem wir jetzt die Formel Pr_6O_{11} zuschreiben, gab man früher auf Grund der Untersuchung des Entdeckers des Praseodyms C. AUER VON WELSBACH die Formel Pr_4O_7 ($= \text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{Pr}_2\text{O}_4$). Die analoge Formel Tb_4O_7 erhielt auch das höhere Oxyd des Terbiums, welches man als Analogon des Praseodyms betrachtete, allerdings ohne daß zuverlässige experimentelle Grundlagen dafür vorlagen. Das reinste Terbiumoxyd, das bisher hergestellt wurde, scheint das Präparat M. G. URBAIN's zu sein. Aus dessen eigenen Angaben über das Absorptionsspektrum seines Präparates geht hervor, daß es Dysprosium und sogar auch noch Holmium enthielt. Das von URBAIN gefundene Atomgewicht des Terbiums von 159,2 deutet darauf hin, daß der Dysprosiumgehalt seines Terbiumoxyds durch ebenfalls vorhandenes Gadolinium kompensiert wurde.

¹⁾ H. A. PAGEL u. P. BRINTON, J. Amer. chem. Soc. 51 (1929), 42.

Ehe wir an eine neuerliche Untersuchung des Terbiumoxydes und seine Vergleichung mit dem Praseodymoxyd herangehen konnten, war es notwendig, zuerst ein möglichst reines Terbiumoxyd herzustellen. Wie dies bewerkstelligt wurde, hat der eine von uns in der vorausgehenden Abhandlung beschrieben. Das reinste von ihm erhaltene Terbiumoxyd enthält noch Spuren der Nachbarelemente Gadolinium und Dysprosium, die sich aus Mangel an Material nicht mehr entfernen ließen, es dürfte aber erheblich reiner sein als das URBAIN'sche Präparat. Außer diesem reinsten Terbiumoxyd benutzten wir für unsere Versuche auch noch ein etwas stärker gadolinium- und dysprosiumhaltiges Oxyd.

Der Gehalt des braunen Terbiumoxydes an aktivem Sauerstoff wurde in allen Fällen ebenso wie bei den vorausgehenden Versuchen mit Praseodymoxyd stets gewichtsanalytisch bestimmt aus der Gewichtsabnahme beim Glühen des Oxydes in reinstem Wasserstoff bzw. aus dessen Gewichtszunahme beim darauffolgenden Glühen in Luft oder Sauerstoff. Während die vollständige Reduktion des Pr_6O_{11} zu Pr_2O_3 ziemlich schwierig vor sich geht, wird das braune Terbiumoxyd durch Wasserstoff schon bei gelindem Glühen rasch und vollständig reduziert.

Die Zusammensetzung des braunen Terbiumoxydes entspricht nach dem Glühen in Luft und langsamen Erkalten darin ziemlich nahe der Formel Tb_4O_7 .

Gewicht des Oxydes nach dem Glühen		Aktiver Sauerstoff g	Molekulares Verhältnis akt. O : Tb_2O_3
in Luft g	in Wasserstoff g		
3,8634	3,7778	0,0856	0,52 : 1
3,8649	3,7778	0,0871	0,53 : 1
3,8649	3,7784	0,0865	0,52 : 1
3,8609	3,7784	0,0825	0,50 : 1
Mittel 3,8635	3,7781	0,0854	0,518 : 1

Das bei einem Teil der Versuche verwendete unreinere Terbiumoxyd zeigte bei den gleichen Oxydations-Reduktions-Versuchen das Sauerstoffverhältnis 0,47—0,49.

Im braunen Terbiumoxyd ist der aktive Sauerstoff viel lockerer gebunden als im schwarzen Praseodymoxyd Pr_6O_{11} . Schon beim Erhitzen über 350° beginnt die Dissoziation in Sesquioxyd und Sauerstoff und bei etwa 700° ist sie fast vollständig. Dabei nimmt das Oxyd zunächst eine dunklere, fast schwarze Farbe an, wird dann heller und schließlich farblos. Durch mehrstündiges Erhitzen

im Stickstoffstrom auf etwa 800° kann man das braune Oxyd vollständig in das farblose Sesquioxyd überführen. Pr_6O_{11} zeigt bei den gleichen Temperaturen einen viel geringeren Sauerstoffdruck.

Erhitzt man Terbiumoxyd an der Luft auf helle Rotglut und läßt es dann erkalten, so glüht es einige Zeit lang nach infolge der Wiederaufnahme verlorenen Sauerstoffs. Nach dem Erkalten ist das Gewicht und der Sauerstoffgehalt des Oxyds von der Dauer des Erkaltes abhängig: bei raschem Abkühlen sind beide etwas geringer als bei langsamem. Infolgedessen schwankt der Sauerstoffgehalt ein und desselben Präparates etwas, so daß sich das braune Terbiumoxyd nicht als Wägungsform des Terbiums eignen würde.

Wie das schwarze Praseodymoxyd Pr_6O_{11} nimmt auch das braune Terbiumoxyd Tb_4O_7 beim Erhitzen in reinem Sauerstoff mehr davon auf als in Luft, um so mehr, je höher der Sauerstoffdruck ist. Das Maximum der Sauerstoffaufnahme liegt bei Atmosphärendruck bei etwa 340° und entspricht der Formel Tb_6O_{11} .

Tabelle 2

Molekulares Verhältnis aktiver $\text{O}:\text{Tb}_2\text{O}_3$ im braunen Terbiumoxyd nach dem Erhitzen und langsamen Erkalten in Sauerstoff von verschiedenem Druck

Temperatur $^{\circ}\text{C}$	220 $^{\circ}$	255 $^{\circ}$	275 $^{\circ}$	285 $^{\circ}$	300 $^{\circ}$			320 $^{\circ}$	330 $^{\circ}$		
O_2 -Druck Atm.	1	20	1	1	1	20	30	1	1	6	9
$\text{O}:\text{Tb}_2\text{O}_3$	0,47	0,64	0,59	0,60	0,61	0,67	0,67	0,63	0,63	0,65	0,66

Temperatur $^{\circ}\text{C}$	335 $^{\circ}$	340 $^{\circ}$	350 $^{\circ}$	360 $^{\circ}$	375 $^{\circ}$	390 $^{\circ}$
O_2 -Druck Atm.	1	1	1	1	1	1
$\text{O}:\text{Tb}_2\text{O}_3$	0,62	0,64	0,63	0,63	0,62	0,61

Berechnetes Verhältnis $\text{O}:\text{Tb}_2\text{O}_3$ für Tb_4O_7 0,50
 Tb_6O_{11} 0,67
 TbO_2 1,00

Diese Werte wurden erhalten mit einem Terbiumoxyd, welches kleine Mengen von Gadolinium und Dysprosium enthielt und in Luft erhitzt das Sauerstoffverhältnis 0,47 hatte. Unser reinstes Terbiumoxyd mit dem Sauerstoffverhältnis 0,52 in Luft zeigte nach mehrstündigem Erhitzen auf 330° in Sauerstoff von 20 Atm. Druck das Verhältnis $\text{O}:\text{Tb}_2\text{O}_3 = 0,64$, also den gleichen, der Formel Tb_6O_{11} entsprechenden Wert wie das weniger reine Präparat.

Das an der Luft geprühte Terbiumoxyd nimmt also beim Erhitzen in Sauerstoff, selbst bei 30 Atm. Druck, nicht mehr davon auf als das Praseodymoxyd beim Glühen in Luft, und geht nicht wie das Praseodympraseodymat unter diesen Bedingungen in das Dioxyd über. Es gelang uns nicht, auf diesem Wege Terbiumdioxyd zu erhalten; Tb_2O_3 bindet weiteren Sauerstoff viel lockerer als Pr_2O_3 .

PRANDTL und HUTTNER (l. c.) haben Praseodymdioxyd auch erhalten durch kurzes Schmelzen von Pr_6O_{11} mit Natriumchlorat bei $270-280^\circ$. Das farblose Tb_2O_3 färbt sich beim Schmelzen mit der etwa zehnfachen Menge Natriumchlorat zwischen 255 und 270° unter Sauerstoffaufnahme dunkelbraun. Durch gründliches Auswaschen des Schmelzproduktes mit Wasser und Trocknen des Rückstandes bei 110° gelangt man zu einem braunen Terbiumoxyd, dessen Zusammensetzung bei verschiedenen Versuchen den Formeln $\text{Tb O}_{7,4}-\text{Tb}_4\text{O}_{7,76}$ entsprach. Man gelangt also auf diesem Wege zwar zu einem sauerstoffreicheren Produkt, aber auch nicht zu reinem Terbiumdioxyd, ebensowenig durch Behandeln von Tb_4O_7 mit verdünnten Säuren.

Im ersten Teil dieser Abhandlung haben wir gezeigt, daß das Praseodymoxyd am meisten Sauerstoff aufnimmt unter Übergang in seine höchste Oxydationsstufe, wenn man Gemenge von Praseodymoxyd und Yttriumoxyd der Einwirkung von Sauerstoff bei erhöhter Temperatur aussetzt. Dieses Verfahren entspricht durchaus der Überführung von Manganoxyd in Manganit und Manganat oder der von Bleioxyd in Plumbat, wenn man diese Oxyde im Gemenge etwa mit Calciumoxyd in Sauerstoff erhitzt. Wir übertrugen es jetzt auf Gemenge von Terbiumoxyd mit Yttriumoxyd.

Die Terbium-Yttriumoxydgemische wurden hergestellt durch Vermischen entsprechender Mengen von Terbiumnitrat- und Yttriumnitrat-Lösungen bekannten Gehaltes und gemeinsame Fällung der beiden Erden mit Oxalsäure. Die verglühten Oxalate wurden durch Erhitzen im Wasserstoffstrom in Sesquioxyde übergeführt und gewogen, dann ihre Gewichtszunahme nach dem Glühen in Luft und schließlich die beim Erhitzen in Sauerstoff von verschiedenem Druck ermittelt.

Tabelle 3
Molekulares Verhältnis akt. O : Tb_2O_3

In dem molekularen Gemisch $\text{Tb}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$	Nach dem Glühen in Luft	Nach dem Erhitzen in Sauerstoff unter dem Druck von					
		Atm. 1 auf $^\circ\text{C } 350$	6 330	9 340	20 255	20 300	30 330
1 + 1	0,45	0,78	0,84	0,78	0,16	0,90	0,87
1 + 2	0,23	0,77	0,90	0,88	0,62	0,95	0,91
1 + 3	0,04	0,62	0,91	0,85	0,38	0,88	0,93
1 + 5	0,09	0,43	0,87	0,83	0,41	0,87	0,98

Die dieser Tabelle zugrunde liegenden Versuche wurden mit dem weniger reinen Terbiumoxyd ausgeführt in der Annahme, daß dessen geringer Gehalt an Gadolinium und Dysprosium gegenüber den großen Mengen des zugesetzten Yttriumoxydes keine merkliche Rolle spielt.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß beim Glühen in Luft Yttriumoxyd in mit seiner Menge steigendem Maße die Oxydation des Terbiumoxydes verhindert. Beim Erhitzen in Sauerstoff von 20—30 Atm. Druck auf etwa 330° wird aber schon in dem Gemenge $1 \text{ Tb}_2\text{O}_3 + 1 \text{ Y}_2\text{O}_3$ das Terbium fast vollständig in die vierwertige Stufe übergeführt unter Bildung von Yttriumterbiat $\text{Y}_2\text{Tb}_2\text{O}_7$, d. h. es wird in dem Terbiumterbiat Tb_4O_7 das dreiwertige Terbium so gut wie vollständig durch dreiwertiges Yttrium ersetzt. Da in keinem Falle das molekulare Verhältnis aktiver $\text{O}:\text{Tb}_2\text{O}_3$ den Wert 1 übersteigt, ist kein Anzeichen dafür vorhanden, daß das Terbium höher als vierwertig auftreten kann.

Diese Versuche haben uns auch gezeigt, daß man — im Gegensatz zu den Angaben verschiedener Forscher — aus der Farbe eines terbiumhaltigen Erdgemisches keinen zuverlässigen Schluß auf dessen Terbiumgehalt ziehen kann. Während das reinste Terbiumterbiat Tb_4O_7 dunkelbraune Farbe zeigt, kann solches, das kleine Mengen Gadolinium oder Dysprosium enthält, fast schwarz gefärbt sein. Das Gemisch $1 \text{ Tb}_2\text{O}_3 + 1 \text{ Y}_2\text{O}_3$ (mit 58,88 Gew.-% Tb_2O_3) ist nach dem Glühen in Luft hellbraun, die yttriumreicheren Gemische bis zum molekularen Verhältnis $1 \text{ Tb}_2\text{O}_3 + 5 \text{ Y}_2\text{O}_3$ (mit 22,26 Gew.-% Tb_2O_3) sind rehbraun bis hell-gelbbraun gefärbt. Nach dem Erhitzen und Erkalten in reinem Sauerstoff unter Druck sind die Yttrium-Terbiumoxydgemische mit der Zunahme an aktivem Sauerstoff infolge der Bildung von Yttriumterbiat rot bis violettrot gefärbt.

Unsere vergleichenden Untersuchungen an den höheren Oxyden des Praseodyms und des Terbiums haben ergeben, daß das Praseodym drei- und fünfwertig, das Terbium dagegen drei- und vierwertig auftritt. Ob das Praseodym überdies auch noch vierwertig sein kann, mag dahingestellt sein; die Entscheidung darüber dürfte auf chemischem Wege schwer zu finden sein. Die höheren Oxyde des Praseodyms und des Terbiums gleichen äußerlich und in ihrem chemischen Verhalten am meisten den höheren Oxyden des Wismuts, das im dreiwertigen Zustand mit den dreiwertigen Elementen der seltenen Erden isomorph ist.

Der Befund, daß das Praseodym fünfwertig, das Terbium aber höchstens vierwertig auftreten kann, liefert auch einen Beitrag zur

Lösung der Frage nach einer Periodizität innerhalb der Reihe der Elemente der seltenen Erden. Unter Einbeziehung der Nachbar-elemente lassen sich folgende Horizontal- und Vertikalreihen erkennen:

38 Sr ^{II}	39 Y ^{III}	40 Zr ^{II, III, IV}	41 Nb ^{III, V}			
56 Ba ^{II}	57 La ^{III}	58 Ce ^{III, IV}	59 Pr ^{III, V}	60 Nd ^{III}	61 —	62 Sm ^{?, III}
63 Eu ^{II, III}	64 Gd ^{III}	65 Tb ^{III, IV}	66 Dy ^{III}	67 Ho ^{III}	68 Er ^{III}	69 Tu ^{III}
70 Yb ^{II, III}	71 Cp ^{III}	72 Hf ^{(II, III) IV}	73 Ta ^{III, V}			
88 Ra ^{II}	89 Ac ^{III}	90 Th ^{IV}	91 Pa ^{?, V}			

Versuche

I. Praseodym

Das für unsere Versuche dienende Praseodymoxyd war von der gleichen Reinheit wie jenes, welches PRANDTL und HUTTNER verwendet hatten, d. h. vollkommen rein. Auch das ihm und dem Terbiumoxyd beigemischte Yttriumoxyd war ganz rein.

Die Praseodym-Yttrium-oxydgemische wurden hergestellt durch Vermischen entsprechender Mengen von Praseodym- und Yttriumnitratlösungen bekannten Gehaltes, gemeinsame Fällung der Mischung mit Oxalsäure (pro analysi), Filtration des Oxalates durch Porzellanfiltertiegel und Verglühen im elektrischen Tiegelofen. Die zur Fällung nötige Oxalsäure wurde in einem Guß zugesetzt, um eine Fraktionierung zu vermeiden.

Der in den Oxyden vorhandene aktive Sauerstoff wurde ausschließlich durch Wägung bestimmt. Die jodometrische Bestimmung liefert stark schwankende, im allgemeinen viel zu niedrige Werte infolge des Entweichens von gasförmigem Sauerstoff; sie kann auch durch den Luftsauerstoff beeinflusst werden. Die gewichtsanalytische Bestimmung hat auch noch den großen Vorteil, daß sie mit ein und demselben Präparat beliebig oft wiederholt werden kann. Um die Aufnahme von Kohlendioxyd und Wasserdampf zu verhindern, wurden die Tiegel mit den Erdoxyden stets in Wägegläsern auf die Waage gebracht.

Zur Reduktion zu Sesquioxyd wurden die Porzellanfiltertiegel mit dem Erdoxyd in ein weites, senkrecht stehendes Rohr aus durchsichtigem Quarzglas mit Quarzglasstopfen eingesetzt. In dieses Rohr trat der Gasstrom (Wasserstoff, Sauerstoff, Luft, Stickstoff) durch ein in der Mitte des Bodens mündendes Quarzglasrohr ein und verließ es durch ein seitlich über der Tiegelhöhe angebrachtes Rohr. Das weite Quarzglasrohr wurde durch einen übergeschobenen elektrischen Heizkörper erhitzt.

Besondere Sorgfalt wurde der Reinigung des zur Reduktion dienenden Wasserstoffs gewidmet. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß der käufliche Bombenwasserstoff, ebenso wie der aus forensischem Zink oder aus Silicium und Natronlauge entwickelte auch nach sorgfältiger Reinigung stets Anlaß zur Bildung eines dunklen Anfluges, teils auf dem Erdoxyd, teils im Quarzglasrohr gab. Dieser rührt vermutlich von der thermischen Zersetzung flüchtiger Hydride des Kohlenstoffs, Siliciums u. a. her und kann das Gewicht und die Reinheit der Oxyde beeinflussen. Am besten bewährte sich Wasserstoff, der durch Elektrolyse von Barytlauge mit Nickeldrahtelektroden entwickelt, mit

saurer und alkalischer Permanganatlösung gewaschen, über einen glühenden Platinasbestkontakt geleitet und, der Reihe nach mit konzentrierter Kalilauge, granuliertem Calciumchlorid, festem Ätzkali und Phosphorpentoxyd getrocknet worden war; er konnte als Verunreinigung dann nur noch kleine Mengen aus der Luft stammenden Stickstoffs enthalten.

Für die Oxydationsversuche wurde der käufliche Bombensauerstoff verwendet, der keine störenden Verunreinigungen enthält. Der Einwirkung des Sauerstoffs bei höherem als Atmosphärendruck wurden die Oxydgemische in einem eisernen Autoklaven ausgesetzt. Dieser hatte etwa 1 Liter Fassungsraum; im Deckel war ein gewöhnliches Federmanometer und eine Thermometerhülse angebracht. Die Dichtung bildete ein Kupferring. Der Druck konnte bei dauernder Nachregulierung innerhalb von 2 Atm. konstant gehalten werden. Erhitzt wurde der Autoklav durch einen darunter befindlichen Gasofen. Unten im Autoklaven befand sich eine Schicht grobstückigen gebrannten Kalks zur Bindung von Kohlendioxyd und Wasserdampf. Der Kalk wurde von Zeit zu Zeit bei offenem Autoklaven ausgeglüht. Über dem Kalk befand sich ein zylindrischer Einsatz aus Quarzglas, in den die Tiegel mit den Erdoxyden eingesetzt wurden und der durch eine Quarzglasplatte mit einer Bohrung für das Thermometer bedeckt wurde. Die Tiegel waren so vor mechanischen Verunreinigungen geschützt.

Zur Prüfung auf Fehlerquellen wurde zunächst reines Yttriumoxyd im Autoklaven je 2 Stunden lang unter verschiedenem Sauerstoffdruck (10, 15, 30, 50 Atm.) auf 350° erhitzt. Sein Gewicht nahm dabei anfangs um einige Zehntelprozente zu infolge der Aufnahme von Kohlendioxyd. Dieses wurde offenbar durch Oxydation von Kohlenstoff im Eisen des Autoklaven gebildet. Nach längerer Benutzung des Autoklaven nahm die Menge des von den Erdoxyden aufgenommenen Kohlendioxydes so weit ab, daß es kaum mehr nach-

Praseodym-Yttriumoxyd-Gemische

Molekulares Verhältnis $\text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$	Ber.	Angewandte Menge in Milligrammen				Aufgenommener Sauerstoff		
		nach dem Glühen in		nach dem Er- hitzen in O_2 bei		I	II	III
		H_2	Luft	1 Atm.	15 Atm.			
1 + 0	329,84	330,1 331,0	340,8 340,4	— 341,4	345,1 346,5	10,7 9,4	— 10,4	15,0 15,5
1 + 1	555,70	558,0	570,4	573,1	574,6	12,4	15,1	16,6
1 + 2	781,56	783,5	800,1	801,0	801,8	16,6	17,5	18,3
1 + 3	1007,42	1009,1	1025,9	—	1034,1	16,8	—	25,0
1 + 4	1233,28	1235,4	1251,8	—	1261,3	16,4	—	25,9
1 + 5	1459,14	647,2	655,1	656,4	660,7	7,9	9,2	13,5
1 + 6	1685,00	750,1	757,0	760,5	760,8	6,9	10,4	10,7
1 + 7	1910,86	840,5	848,4	851,9	852,6	7,9	11,4	12,1
1 + 8	2136,72	943,6	950,1	953,0	955,5	6,5	9,4	11,9
1 + 9	2362,58	1048,8	1056,1	1058,8	1061,5	7,3	10,0	12,7

Aktiver Sauerstoff ber. für	329,84	Pr_2O_3	—
	340,51	$\frac{1}{3} \text{Pr}_6\text{O}_{11}$	10,67
	345,84	Pr_2O_4	16,00
	361,84	Pr_2O_5	32,00

gewiesen und infolgedessen vernachlässigt werden konnte. Dann wurde der Einfluß der Temperatur, der Erhitzungsdauer (2—20 Stunden) und des Sauerstoffdruckes (bis 50 Atm.) auf die Gewichtszunahme der Oxyde geprüft und gefunden, daß bei der Temperatur von 350° und einem Sauerstoffdruck von 15 Atm. die größte Gewichtszunahme nach 2—3 Stunden erreicht war.

Hiernach ergab sich folgende Arbeitsweise: Die Praseodym-Yttriumoxydgemische, deren Herstellung oben beschrieben ist, wurden nach dem Glühen in Luft im Wasserstoffstrom reduziert, im Autoklaven unter Sauerstoffdruck, dann wieder in Luft, im Wasserstoffstrom usw. erhitzt und jedesmal gewogen. Durch das wiederholte Wägen nach gleicher Vorbehandlung konnte festgestellt werden, ob während der mehrere Tage dauernden Versuche das ursprüngliche Gewicht durch mechanische Verluste oder Verunreinigungen beeinflußt worden war.

Aus der sehr großen Zahl unserer Versuche können wir hier nur einige Beispiele anführen, aus denen zu ersehen ist, mit welchen Mengen wir arbeiteten, und von welcher Größenordnung die beobachteten Gewichtsveränderungen waren.

II. Terbium

Die Versuche mit Terbiumoxyd und dessen Mischungen mit Yttriumoxyd wurden ganz analog wie die mit Praseodymoxyd ausgeführt unter Verwertung der früher gemachten Erfahrungen. Nachdem im allgemeinen Teil dieser Abhandlung das Verhalten des Terbiumoxydes gegen Sauerstoff schon eingehend genug behandelt wurde, können wir uns hier auf die Wiedergabe einiger, in der folgenden Tabelle zusammengestellter Versuche beschränken.

Terbium-Yttriumoxyd-Gemische

Molekulares Verhältnis $Tb_2O_3 + Y_2O_3$	Ber.	Angewandte Menge in Milligrammen				Aufgenommener Sauerstoff in mg		
		nach dem Glühen in		nach dem Er- hitzen in O_2 von				
		H_2	Luft	1 Atm.	30 Atm.	I	II	III
1 + 1	592,26	259,7	262,8	265,1	265,7	3,1	5,4	6,0
1 + 2	818,12	353,7	355,2	359,0	360,2	1,5	5,3	6,5
1 + 3	1043,98	452,1	452,4	456,4	458,5	0,3	4,3	6,4
1 + 5	1495,70	642,4	643,0	645,4	649,2	0,6	3,0	6,8

Zum Schluß sprechen wir der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft und der Bayerischen Akademie der Wissenschaften unseren Dank aus für die Unterstützung, die sie auch dieser Untersuchung zuteil werden ließen.

München, Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Bayer. Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. April 1938.

Über Organo-Phosphore mit anorganischem Grundmaterial. III.¹⁾

Lumineszenzfähige Erdalkalikarbonate

Von HEINZ CHOMSE und WALTER LUTZENBERGER

Die in der Natur vorkommenden Mineralien aus der Gruppe der Erdalkalikarbonate — Calcit, Aragonit, Strontianit und Witherit — zeichnen sich sehr häufig durch Lumineszenzerscheinungen aus. Bekannt ist insbesondere die Lumineszenz bei Erregung durch Kathodenstrahlen und die als „Thermolumineszenz“ beim Erwärmen in Erscheinung tretende Phosphoreszenz bei höheren Temperaturlagen.

Die Ursache für diese Phosphoreszenzerscheinungen ist ein Gehalt von spurenweisen Beimengungen bestimmter Metalle, die zusammen mit dem Grundmaterial phosphoreszenzfähige Systeme im Sinne der klassischen Vorstellungen LENARDS bilden. Von I. HIRSCH²⁾ und später von F. SCHMIDT³⁾, R. TOMASCHEK⁴⁾, M. TRAVNIČEK, O. DEUTSCHBEIN und H. EVERT sind eine Reihe solcher Erdalkalikarbonat- und Oxydphosphore beschrieben worden.

Die Untersuchung der Mineralien mit der Eisenbogenlampe zeigt jedoch, daß ein großer Teil von ihnen Lumineszenzeffekte aufweist, die sich nicht mit den oben beschriebenen Schwermetallwirkungen identifizieren lassen. 45 Mineralien, die von E. ENGELHARDT⁵⁾ untersucht wurden, zeigten — soweit überhaupt eine Phosphoreszenz auftrat — ein weißlich-grünes Nachleuchten. Die Untersuchung einiger im Rahmen der vorliegenden Arbeit zur Verfügung stehenden Mineralien bestätigte diese bisher noch nicht synthetisch realisierte Lumineszenzerscheinung, die in ihrem Charakter stark an die von

¹⁾ II. vgl. Z. anorg. allg. Chem. **233** (1937), 145.

²⁾ I. HIRSCH, Diss. Heidelberg 1911.

³⁾ F. SCHMIDT, Ann. Physik **63** (1920), 264.

⁴⁾ R. TOMASCHEK, Ann. Physik **75** (1924), 112; ferner M. TRAVNIČEK, Ann. Physik **79** (1926), 248 und R. TOMASCHEK u. O. DEUTSCHBEIN, Ann. Physik

(5) **16** (1933), 931; H. EVERT, Ann. Physik (5) **12** (1932), 109.

⁵⁾ E. ENGELHARDT, Diss. Jena 1912.

E. TIEDE und H. CHOMSE¹⁾ entdeckte Phosphoreszenz des durch organische Stoffe aktivierten Hydroxylapatits erinnert. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung sollte daher die Frage, ob Erdalkalikonarbonate durch Präparation mit Beimengungen organischer Stoffe lumineszenzfähig erhalten werden können, studiert und die gewonnenen Ergebnisse sowohl zu den Mineralien als auch zu einigen calciumkarbonathaltigen tierischen Produkten in Beziehung gebracht werden.

A. Calciumkarbonat—Organo-Phosphore

I. Darstellung

Als Ausgangsmaterialien dienten Calciumnitrat und Ammonkarbonat „zur Analyse“. Im allgemeinen wurden 3 g Nitrat in 15 cm³ Wasser gelöst und das Karbonat durch Zugabe einer 20%igen, frisch bereiteten Ammonkarbonatlösung ausgefällt und mit wenig Wasser gewaschen. Die auf ihre aktivierende Wirkung zu prüfenden organischen Stoffe wurden der Nitrat- oder Karbonatlösung vor der Fällung zugesetzt. Es kamen zur Untersuchung: Rohrzucker, Harnstoff, Harnsäure, Glykokoll, α -Alanin, Leucin, Hippursäure, Tyrosin, α -Oxynaphtoesäure, Terephthalsäure und Uranin. Die Mengen wurden so bemessen, daß die Lösungen 1%, 1/10%, 1/100% organische Beimengung enthielten. Löste der Stoff sich nicht in diesen Verhältnissen, so kamen gesättigte Lösungen zur Verwendung (z. B. Harnsäure). Gelegentlich wurden auch noch andere Konzentrationsverhältnisse angewandt. In jeder Versuchsreihe wurden ferner die reinen Karbonate ohne Zusatz des organischen Stoffes zum Vergleich dargestellt.

II. Einfluß der Präparationsbedingungen auf die Lumineszenz

a) Erhitzungsdauer und -temperatur. Die gefällten Karbonate, die bei Bestrahlung mit der Eisenbogenlampe noch keine wesentliche Phosphoreszenz zeigten, wurden 1/2—3/2 Stunden im Aluminiumblock oder elektrischen Ofen auf 200°, 300°, 370°, 390°, 410°, 430°, 540°, 620° und 750° erhitzt. Ein Teil der aktivierten Präparate zeigte gute Phosphoreszenz. Die Dauer des Erhitzens war nur von geringem Einfluß, die 1/2 Stunde erhitzten waren kaum dunkler als die 1 Stunde erhitzten, während zwischen letzteren und den 3/2 Stunden erhitzten Karbonaten kein Unterschied bestand. Die reinen, bei Abwesenheit von organischen Substanzen gefällten und gleichfalls entsprechend erhitzten Karbonate zeigten in allen Fällen nur eine sehr schwache Phosphoreszenz.

¹⁾ E. TIEDE u. H. CHOMSE, Ber. dtsch. chem. Ges. 67 (1934), 1938.

Einige Präparate nehmen infolge Zersetzung des organischen Stoffes bei höheren Temperaturen eine bräunliche Färbung an. Die hellsten Lumineszenzeffekte zeigten die Karbonate, die auf Temperaturen zwischen 370° und 430° erhitzt waren. Die auf 200° und 300° erwärmten Präparate zeigten nur sehr geringe Phosphoreszenz. Bei den auf höhere Temperaturen erhitzten Karbonaten zeigen die mit hohen Beimengungen eines organischen Stoffes versetzten einen merklichen Abfall der Phosphoreszenz, die mit geringen Konzentrationen jedoch nicht so erhebliche Unterschiede. Die bei 620° und 750° hergestellten Karbonate besitzen sämtlich fast keine Lumineszenz. Die Farbe der Fluoreszenz geht mit steigender Temperatur von Weiß mit bläulichem Ton in gelblich über, die Phosphoreszenz von bläulich-grün über stark Grün im Optimum bei den höheren Temperaturen wieder in bläulich-grün, die Nachleuchtdauer beträgt bis zu etwa 20 Sekunden.

b) Art und Konzentration der organischen Beimengung. Als besonders gut wirksam erwiesen sich Glykokoll, Leucin, Tyrosin, Harnsäure und Hippursäure in Konzentrationen zwischen $0,5\%$ und $0,1\%$ bzw. gesättigter Lösung. Nicht so günstig verhielt sich α -Alanin. Fast unwirksam waren Rohrzucker, Salizylsäure, α -Oxynaphthoesäure und Uranin. Auffällig stark wirkt Terephthalsäure in den Konzentrationen $0,5$ – $0,01\%$ (gelöst in Ammonkarbonat). Im Gegensatz zu allen übrigen Präparaten, die grünlich nachleuchten, zeigt mit Terephthalsäure aktiviertes Calciumkarbonat ein charakteristisches sehr helles und rein blaues Nachleuchten.

c) Fällungsbedingungen. Mit Rücksicht auf die verschiedenen Modifikationen des Calciumkarbonats — Gallerte, Vaterit, Aragonit und Calcit — wurde in einer Reihe von Versuchen geprüft, ob die Art der Fällung einen bestimmenden Einfluß auf die Lumineszenzerscheinungen auszuüben vermag. Es wurden zu diesem Zweck die Konzentrationen der Lösungen, die Temperaturen und die Fällungszeiten variiert. Alle diese Faktoren riefen jedoch keine entscheidenden Unterschiede in den Lumineszenzeigenschaften der Phosphore hervor. Entsprechend zeigten Röntgenstrukturaufnahmen nach DEBYE-SCHERRER bei den Calciumkarbonat-Phosphoren stets Calcitstruktur unabhängig davon, ob die Fällungsbedingungen so gewählt wurden, daß vorwiegend Calcit oder Arragonit entstehen mußte. Es trat also bei dem zur Hervorrufung der Phosphoreszenz nötigen Erhitzen auf 390 – 430° die aus der Literatur bekannte Umwandlung von Aragonit in Calcit ein.

B. Strontium- und Bariumkarbonat—Organo-Phosphore

In der gleichen Weise wie beim Calciumkarbonat wurden Versuche zur Herstellung aktivierten Strontium- und Bariumkarbonats ausgeführt. Es zeigte sich, daß Strontiumkarbonat sich völlig analog dem Calciumkarbonat leicht lumineszenzfähig erhalten läßt, daß aber Bariumkarbonat nur schwach nachleuchtende Präparate liefert.

C. Verhalten der Phosphore und Vergleich mit den natürlichen Mineralien und Calciumkarbonat tierischer Herkunft

Die Phosphore zeigen keine Druckzerstörung; werden sie bei der Temperatur der flüssigen Luft bestrahlt, so wird sowohl die Intensität als auch die Abklingzeit etwas erhöht. Entsprechendes Verhalten zeigten einige Mineralien. Thermolumineszenz trat bei den hergestellten Präparaten nicht auf, sondern das Nachleuchten wurde bei höheren Temperaturen schwächer. Kathodenstrahlen rufen — wenn das Karbonat frei von Schwermetallen ist — keine charakteristischen Lumineszenzerscheinungen hervor. Die Lumineszenz, die bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht auftritt, ist — soweit ohne physikalische Hilfsmittel erkennbar — identisch in Farbe, Intensität und Abklingdauer mit der bei den natürlichen Mineralien, so daß sich die weißlich-bläuliche und gelbliche Fluoreszenz und die grünliche Phosphoreszenz der Mineralien auf geringe Spuren organischer Verunreinigungen zurückführen läßt. Als wirksam dürften entsprechend den hier gefundenen Ergebnissen Eiweißabbauprodukte in Frage kommen, wie es ja auch nach der Genese dieser Mineraliengruppe verständlich ist. Im Einklang hiermit zeigt Marmor, der ein Calcitgestein ist, das nach allgemeiner Auffassung hohen Temperaturen ausgesetzt war, keine oder nur äußerst schwache Phosphoreszenz. Zum Vergleich wurden ferner noch einige Calciumkarbonate tierischer Herkunft herangezogen, und zwar Schalen des Hühnereies, der Auster (*Ostrea edulis*), der Miesmuschel (*Mytilus edulis*) und der Malermuschel (*Unio pictorum*). Die Fluoreszenz war durchweg sehr schwach bläulich, desgleichen die Phosphoreszenz. Wurden die Schalen aber auf 400° eine $\frac{3}{4}$ Stunde lang erhitzt, so zeigten sie eine helle gelbliche Fluoreszenz und ein helles grünes Nachleuchten. Durch $\frac{3}{4}$ stündiges Erhitzen auf 600° wurden sowohl die Fluoreszenz als auch die Phosphoreszenz weitgehend gemindert. Diese Erscheinungen lassen sich ebenfalls durch eine Aktivierung des Calciumkarbonats durch die vorhandenen organischen Stoffe deuten.

Soweit die natürlichen Mineralien und Calciumkarbonate tierischer Herkunft Lumineszenzeffekte anderer Art, z. B. Kathodo- oder Thermolumineszenz zeigen, sind hierfür entsprechend den klassischen Vorstellungen Schwermetallspuren, also rein anorganische Systeme, verantwortlich. Aus den vorstehend beschriebenen Versuchen geht also hervor, daß die Lumineszenzerscheinungen bei den Erdalkalikarbonat-Mineralien außer durch Schwermetallspuren auch durch organische Beimengungen verursacht sein können und gleichzeitig nebeneinander aufzutreten vermögen. Wenn auch aus den im Rahmen der vorstehenden Arbeit ausgeführten Versuchen keineswegs die Behauptung abgeleitet werden soll, daß die Organophosphoreszenz der Erdalkalikarbonat-Mineralien in genau gleicher Weise sich ausgebildet hat — z. B. kann die zur Erzielung synthetischer lumineszierender Karbonate nötige Temperaturerhöhung durch die geologischen Zeiträume oder besondere Kristallisationsbedingungen ersetzt sein — so vermag dennoch eine systematische Erforschung sämtlicher Lumineszenzeigenschaften der Mineralien, ergänzt durch synthetische phosphoreszenzchemische Untersuchungen, zweifellos auch der Mineralogie und Geologie brauchbare Hinweise zu vermitteln.

Berlin, den 21. April 1938.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Mai 1938.

Röntgenuntersuchung der Verbindungen NaSb(OH)_6 , NaSbF_6 , NaSbO_3 und gleichartiger Stoffe

Von NILS SCHREWELIUS

Mit 2 Abbildungen im Text

Frühere Untersuchungen

Vor bald 2 Jahren begann ich eine Röntgenuntersuchung über das sogenannte Natriumhydropyroantimonat und fand dabei sogleich, daß diese Verbindung nicht als $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ aufgefaßt werden kann, sondern daß sie aus NaSb(OH)_6 besteht. Es war mir damals leider entgangen, daß J. BEINTEMA schon kurz vorher dieselbe Entdeckung gemacht und auch veröffentlicht hatte¹⁾.

Dieser Forscher hat dann später mehrere Salze der Säure HSb(OH)_6 röntgenographisch untersucht²⁾. Da aber in allen diesen Salzen das Metall zweiwertig ist, während die von mir untersuchten Verbindungen dieser Art aus Salzen der einwertigen Metalle Na, Ag und Li bestehen und da ich außerdem einige entsprechende Salze der Säure HSbF_6 , sowie die Entwässerungsprodukte von NaSb(OH)_6 und AgSb(OH)_6 untersucht habe, so deckt sich meine Arbeit glücklicherweise nur bezüglich der Verbindung NaSb(OH)_6 mit der von BEINTEMA. Das Strukturproblem der letztgenannten Substanz, das von BEINTEMA schon recht weitgehend geklärt wurde, wird in der vorliegenden Arbeit vollständig gelöst.

Ebenfalls erst nach Inangriffnahme dieser Arbeit gelangte mir ein Bericht von W. LANGE und K. ASKITOPOULOS³⁾ über Salze der Säure HSbF_6 zur Kenntnis. Diese Forscher haben eine ganze Reihe solcher Verbindungen — u. a. auch die Alkalisalze — hergestellt, und ihre Produkte sind von Prof. Dr. H. SEIFERT kristallographisch untersucht worden. Ein ausführlicher Bericht über seine Messungen wird in der zitierten Arbeit in Aussicht gestellt.

¹⁾ J. BEINTEMA, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **38** (1935), 1015.

²⁾ J. BEINTEMA, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **39** (1936), 241, 625; Recueil Trav. chim. Pays-Bas **56** (1937), 931.

³⁾ W. LANGE u. K. ASKITOPOULOS, Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935), 376.
Z. anorg. allg. Chem. Bd. 238.

Herr Prof. SEIFERT teilte mir auf meine Anfrage, ob er Gelegenheit gehabt habe, diese Arbeit weiter zu verfolgen, freundlichst mit, daß er wegen dringlicher Beschäftigung mit anderen Dingen noch nicht dazu gekommen sei, und eine Veröffentlichung meiner Ergebnisse über die Salze von HSbF_6 begrüßen würde. Es hat sich übrigens herausgestellt, daß das von mir hergestellte NaSbF_6 nicht in derselben Weise zu kristallisieren scheint, wie die Verbindung, die von LANGE und ASKITOPOULOS mit dieser Formel bezeichnet und von Prof. SEIFERT kristallographisch untersucht worden ist.

NaSb(OH)_6 und AgSb(OH)_6

Nach BEINTEMA kristallisiert NaSb(OH)_6 tetragonal-bipyramidal und hat die Gitterdimensionen $a = 8,005 \text{ \AA}$ und $c = 7,868 \text{ \AA}$. Ich bin zu demselben Ergebnis gelangt. Die LAUE-Symmetrie stellte sich als C_{4h} heraus, und die Kanten der Elementarzelle wurden zu $a = 8,01 \text{ \AA}$ und $c = 7,88 \text{ \AA}$ bestimmt.

Ein durch Mischung von Lösungen aus Kaliumhydropyroantimonat und Silbernitrat erzeugter Niederschlag erwies sich bei der Röntgenanalyse als mit NaSb(OH)_6 isomorph und konnte somit als AgSb(OH)_6 identifiziert werden. Die Gitterdimensionen dieser Verbindung ergaben sich zu $a = 8,12 \text{ \AA}$ und $c = 7,91 \text{ \AA}$.

Die Röntgendaten der beiden Antimonate haben sich als weitgehend analog herausgestellt. Die kräftigsten Interferenzen der Pulverphotogramme rühren durchweg von Netzebenen mit ungemischten, entweder ebenen oder unebenen Indizes her und zeigen, daß die Metallatome in wenigstens annähernd allseitig flächenzentrierten Gittern angeordnet sind. Die wenigen und verhältnismäßig schwachen Interferenzen mit gemischten Indizes, die beobachtet werden können, sind für beide Substanzen dieselben, was auf eine weitgehende Übereinstimmung in ihrer Struktur schließen läßt. Es dürfte also ausreichend sein, das Strukturproblem nur für den einen der beiden Stoffe zu lösen. Da Einzelkristalle nur von NaSb(OH)_6 vorhanden waren, wovon LAUE- und Drehphotogramme aufgenommen werden konnten, habe ich die Röntgendaten dieser Verbindung bei der Lösung des hier vorliegenden Strukturproblems benutzt.

Die Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten NaSb(OH)_6 . Von den mit der LAUE-Symmetrie in Einklang zu bringenden Raumgruppen, die in diesem Falle in Betracht kommen, ist $C_{4h}^4 - P4_2/n$ die wahrscheinlichste, weil ihre Kriterien, $hk0$ ausgelöscht für $h + k$ uneben und 001 ausgelöscht für 1 uneben, erfüllt sind. Um diese

Bedingungen zu prüfen, wurden kräftig belichtete Drehphotogramme um $[110]$ und $[001]$ aufgenommen. Sie enthalten keine Reflexe, die mit der erwähnten Raumgruppe im Widerspruch stehen.

Wie BEINTEMA gefunden hat, müssen die Metallatome offenbar die Lagen 4 (c) und 4 (d), d. h. die Punkte $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$, bzw. $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$ einnehmen¹⁾. Wir können annehmen, daß die Sb-Atome die erste und die Na-Atome die zweite dieser Punktlagen besetzen. Da die Struktur nahezu kubisch ist, entspricht diese Anordnung der Metallatome sehr nahe einem NaCl-Gitter. Die OH-Ionen gruppieren sich wahrscheinlich annähernd oktaedrisch um die Sb-Atome und dürften demgemäß drei allgemeine Punktlagen 8 (g) besetzen. Um ihre Anordnung zu bestimmen, müssen somit 9 Parameter festgestellt werden.

BEINTEMA schlägt die folgenden Werte vor: $x_1 = \frac{1}{6}$, $y_1 = 0$, $z_1 = \frac{1}{3}$; $x_2 = 0$, $y_2 = \frac{1}{3}$, $z_2 = \frac{1}{3}$; $x_3 = \frac{1}{6}$, $y_3 = \frac{1}{6}$, $z_3 = 0$. Diese können aber nicht zutreffend sein, weil die auf Grund derselben berechneten Reflexintensitäten mit den beobachteten nicht übereinstimmen. BEINTEMA betont übrigens in seinem Bericht, daß die von ihm angegebenen Parameter nicht ganz richtig sein können. Er hält es z. B. für sehr wahrscheinlich, daß die O-Atome etwas näher an den Sb-Atomen gelegen sind.

Dies ist unzweifelhaft der Fall. Man kann aus guten Gründen annehmen, daß der Abstand vom Mittelpunkt eines Sb-Ions zum Mittelpunkt eines benachbarten O-Ions etwa 1,95 Å ist, und daß der entsprechende Na-O-Abstand etwa 2,30 Å beträgt. Unter Anwendung dieser Distanzen läßt sich ein geometrischer Ort für die Lage der Sauerstoffatome herleiten. Sphären mit den Na- und Sb-Zentren als Mittelpunkte und mit Radien von 2,30 bzw. 1,95 Å müssen sich schneiden, und auf den dadurch erzeugten kreisförmigen Schnittlinien müssen offenbar die Zentren der Sauerstoffatome liegen. Wenn nun unter diesen Kreisen drei herausgegriffen werden, die sich durch die Symmetrieelemente der Raumgruppe nicht auseinander herleiten lassen, und wenn auf jedem dieser drei Kreise 12 Punkte ausgewählt werden, die etwa wie die Zahlen eines Zifferblatts gleichmäßig verteilt sind, so erhalten wir drei je 12 Punkte umfassende Gruppen von möglichen Sauerstoffatomlagen. Die Aufgabe wird jetzt dies: aus jeder dieser Gruppen einen Punkt auszuwählen, der

¹⁾ Bezeichnungen nach „Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen“, Berlin 1935.

in Kombination mit den zwei anderen die Lage der Sauerstoffatome annähernd richtig definiert.

Dies kann in folgender Weise geschehen. Es wird für jede der drei Gruppen von Punkten berechnet, wie sich der Strukturfaktor für Netzebenen mit gemischten Indizes ändert, wenn nacheinander die 12 Punkte der Gruppe ein der Lage 8 (*g*) entsprechendes Sauerstoffgitter definieren. Die Sb- und Na-Atome haben keinen Einfluß auf die Intensität der von diesen Netzebenen abgelenkten Strahlung. Ein Überblick der drei in dieser Weise erhaltenen Tabellen ergibt sofort, welche Punkte der drei Gruppen miteinander kombiniert werden sollen, um eine mit den Intensitäten übereinstimmende Sauerstoffanordnung zu definieren. Es läßt sich in dieser

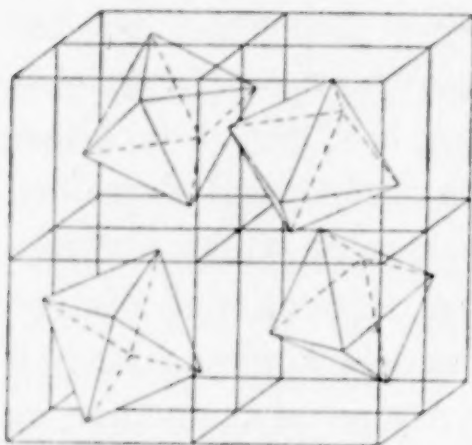


Abb. 1. Kristallstruktur von $\text{NaSb}(\text{OH})_6$.

O-Atome an den Ecken und Sb-Atome in der Mitte der Oktaeder. Na-Atome in der Mitte der von $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ -Oktaedern unbesetzten Oktanten der Elementarzelle

Weise die Lage der drei gesuchten Punkte approximativ feststellen. Durch kleine Verschiebungen dieser annähernd richtigen Punkte auf den Kreisen, auf welchen sie liegen müssen, läßt sich schließlich ihre Lage verbessern, so daß eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten erreicht wird.

Ich bin in dieser Weise zu den folgenden Punkten gelangt: $x_1 = 0,28$, $y_1 = 0,025$, $z_1 = 0,34$; $x_2 = 0,025$, $y_2 = 0,28$, $z_2 = 0,34$; $x_3 = 0,175$, $y_3 = 0,175$, $z_3 = 0,025$. In Tabelle 1 werden die auf Grund dieser Parameter berechneten Intensitätswerte mit den beobachteten verglichen. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Wie ersichtlich, sind die beiden letzten der drei Punkte annähernd dieselben wie die von BEINTEMA angegebenen, der erste hat aber eine ganz andere Lage, als sie von dem holländischen Forscher vorgeschlagen wurde.

Aus der Abb. 1 sieht man, wie die Atome geordnet sind. Um jedes Sb-Atom sind 6 O-Atome fast regelmäßig oktaedrisch orientiert. Auch die Na-Atome sind von 6 O umgeben. Die Sb-O- und Na-O-Abstände betragen durchweg 1,97 bzw. 2,32 Å. Innerhalb eines SbO_6 -Oktaeders sind die O-O-Distanzen 2,68, 2,81, 2,88 und 2,89 Å, und die Zentren der einander nächstliegenden O-Atome verschiedener Oktaeder sind 2,86 Å von einander entfernt. Die Atomabstände des Gitters stimmen also durchwegs mit den normalen Werten der Ionenradien überein.

Tabelle 1
Pulverphotogramme von NaSb(OH)_6 . Cr-K-Strahlung

hkl	$\sin^2 \theta$		I		hkl	$\sin^2 \theta$		I	
	beob.	ber.	beob.	ber.		beob.	ber.	beob.	ber.
200	0,0821	0,0816	sst	28	302		0,2680	—	0
002	0,0853	0,0844	m	9	203		0,2715	—	0
201		0,1027	—	0	321	0,2868	0,2863	ss	0,4
102		0,01048	—	0	312		0,2884		0,2
211		0,1231	—	0,3	213		0,2913	ss	0,9
112		0,1252	—	0,2	400	0,3262	0,3264	st	4
220	0,1642	0,1632	m	4	004	0,3375	0,3376	s	1,1
202	0,1674	0,1660	st	11	401		0,3475	—	0
221		0,1843	—	0,004	322		0,3496	—	0,06
212		0,1864	—	0,001	223		0,3531	—	0,01
310	0,2052	0,2040	s	1,6	104		0,3580	—	0
301		0,2047			330	0,3667	0,3672	ss	0,3
103	0,2105	0,2103	s	1,4	411		0,3679		0,06
311	0,2251	0,2251	st	10	303		0,3735	—	0,1
113	0,2309	0,2307	m	3	114		0,3784	—	0,02
222	0,2482	0,2476	st	5	331	0,3877	0,3883	s	1,3

ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittelstark, st = stark, sst = sehr stark

NaSbF_6

Wie bekannt, läßt sich OH in Kristallgebäuden weitgehend durch F ersetzen, ohne daß die Atomanordnung an Stabilität einbüßt. Es konnte also vermutet werden, daß die Verbindung NaSbF_6 etwa denselben Bau wie NaSb(OH)_6 haben sollte. Diese Vermutung hat sich auch bestätigt. Durch den Austausch der OH- durch F-Ionen steigt nur die Symmetrie von tetragonal pseudokubisch auf kubisch.

Das Fluoroantimonat wurde durch Auflösung von NaSb(OH)_6 in 40% iger HF und Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbade hergestellt. Die Verbindung erwies sich als hygroskopisch. Um Pulverphotogramme zu bekommen, mußte das Präparat jede $\frac{1}{2}$ Stunde gegen ein neues ausgetauscht werden, obwohl es durch einen dünnen Überzug eines wasserfreien organischen Lacks so weit wie möglich gegen die Luftfeuchtigkeit geschützt wurde. In dieser Weise gelang es in etwa 6 Stunden verhältnismäßig gute Röntgenbilder zu bekommen.

Die $\sin^2 \theta$ -Werte derselben sind in der Tabelle 2 eingetragen. Die Interferenzen stimmen, wie ersichtlich, durchweg mit einem flächenzentriert kubischen Gitter überein. Die Kante des Elementarkubus berechnet sich zu 8,18 Å. Die Na- und Sb-Atome sind offenbar auch im Fluoroantimonat wie die Partikel eines NaCl-Gitters angeordnet.

Tabelle 2

Pulverphotogramme von NaSbF_6 . Cr-K-Strahlung

$h\ k\ l$	$\sin^2 \theta$		I	$h\ k\ l$	$\sin^2 \theta$		I
	beob.	ber.			beob.	ber.	
2 0 0	0,0776	0,0780	sst	3 3 3	0,5265	0,5268	m
2 2 0	0,1554	0,1561	m	5 1 1			
3 1 1	0,2146	0,2146	m	4 4 0	0,6241	0,6244	m
2 2 2	0,2343	0,2341	ss	5 3 1	0,6836	0,6829	m
4 0 0	0,3116	0,3122	st	4 4 2	0,7019	0,7024	m
3 3 1	0,3702	0,3707	m	6 0 0			
4 2 0	0,3897	0,3902	sst	6 2 0	0,7804	0,7804	m
4 2 2	0,4685	0,4682	m	5 3 3	0,8393	0,8389	s

Ebensowenig wie in $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ können in NaSbF_6 die negativen Ionen auf den kürzesten Verbindungslinien zwischen den Metallionen liegen. Diese Abstände betragen nämlich nur 4,09 Å und sollten, wenn man mit normalen Ionenradien rechnen darf, 4,25 Å sein. In den Photogrammen sind freilich keine Interferenzen mit gemischten Indizes zu sehen; die Abweichung des O-Gitters von einer exakt flächenzentrierten Anordnung kann aber sehr wohl so gering sein, daß sie sich in den Pulverphotogrammen nicht zu erkennen gibt. Nach Überprüfung verschiedener Möglichkeiten zur Atomanordnung bin ich zu dem Schluß gekommen, daß NaSbF_6 wahrscheinlich den folgenden Bau hat:

Raumgruppe T_h^6 — ПаЗ.

4 Na	in	4 (<i>b</i>),
4 Sb	in	4 (<i>a</i>),
24 F	in	24 (<i>d</i>), $x = -0,05, y = 0,05,$
		$z = 0,225.$

In dieser Struktur sind Sb—F 1,95, Na—F 2,32 und F—F innerhalb des SbF_6 -Oktaeders 2,67, 2,78 und von Oktaeder zu Oktaeder 2,72 Å. Es soll aber nochmals betont werden, daß die angegebene Anordnung der F-Atome nicht exakt bewiesen, sondern nur als plausibel zu betrachten ist.

$$\text{NaSbF}_4(\text{OH})_2$$

Nach C. DE MARIGNAC scheidet sich beim Einengen einer Lösung von NaSbF_6 in Wasser die Verbindung $\text{NaF} \cdot \text{SbOF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus¹⁾. Wie schon LANGE und ASKITOPOULOS bemerkt haben²⁾, dürfte dieses Hydrolysenprodukt als $\text{NaSbF}_4(\text{OH})_2$ aufgefaßt werden können.

¹⁾ C. DE MARIGNAC, Liebigs Ann. Chem. **145** (1868), 245.

²⁾ W. LANGE u. K. ASKITOPOULOS, l. c.

Obwohl $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ und NaSbF_6 fast denselben Bau haben, kristallisiert merkwürdigerweise das intermediäre Produkt $\text{NaSbF}_4(\text{OH})_2$ in einer ganz anderen Weise. MARIGNAC hat angegeben, daß es ziemlich kleine, hexagonale Prismen bildet, welche entweder durch ein sehr spitzes Rhomboeder oder durch eine sechsflächige Pyramide begrenzt sind. Die Kristalle, die ich durch langsames Verdampfen einer Wasserlösung von NaSbF_6 erhalten habe, sehen genau so aus, woraus geschlossen werden kann, daß sie aus $\text{NaSbF}_4(\text{OH})_2$ bestehen.

Die Pulverphotogramme dieser Substanz konnten hexagonal indiziert werden. Die Gitterdimensionen stellten sich als $a=5,227$, $c=9,98 \text{ \AA}$ heraus. Das Volum der Elementarzelle ist nur ganz wenig kleiner als die halben Zellen der Verbindungen NaSb(OH)_6 und NaSbF_6 . Es kann somit vermutet werden, daß die Translationsgruppe von $\text{NaSbF}_4(\text{OH})_2$ zwei Formeleinheiten umfaßt.

Von einem Kristall konnten sehr schöne LAUE-Diagramme und ein gutes Drehphotogramm um $[001]$ erhalten werden. Die Daten des letzteren sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Die LAUE-

Tabelle 3

Drehdiagramm von $\text{NaSbF}_4(\text{OH})_3$ um $[001]$. Cr-K-Strahlung

Schichtlinie 0		Schichtlinie 1		Schichtlinie 2		Schichtlinie 3		Schichtlinie 4	
<i>h k l</i>	I	<i>h k l</i>	I	<i>h k l</i>	I	<i>h k l</i>	I	<i>h k l</i>	I
100	m	101	st	102	m	103	s	114	st
110	m	201	m	112	m	203	m	204	ss
200	s	211	st	202	m	213	st	214	s
210	s	311	sst	212	m				
300	st			302	m				
220	st			222	st				
310	m			312	st				

Bilder zeigten die Symmetrie D_{3d} . Reflexe vom Typus hhl mit unebenem l fehlen in den Pulver- und Drehdiagrammen, was die Raumgruppen D_{3d}^2 oder C_{3v}^4 wahrscheinlich macht. Die Atom-anordnung hat sich als die folgende herausgestellt.

Raumgruppe $D_{3d}^2 - C\bar{3}1c$. 2 Na in 2 (*b*),
 2 Sb in 2 (*c*).

$$8 \text{ F} + 4 \text{ OH in } 12 (i); x = y = 0,33; z = 0,15.$$

Wie aus Tabelle 4 ersichtlich, stimmen die unter Voraussetzung dieser Struktur berechneten Intensitätswerte gut mit den beobachteten überein.

Tabelle 4
Pulverphotogramme von $\text{NaSbF}_4(\text{OH})_2$. Cr-K-Strahlung

hkl	$\sin^2 \theta$		I		hkl	$\sin^2 \theta$		I	
	beob.	ber.	beob.	ber.		beob.	ber.	beob.	ber.
1 0 2	0,1153	0,1160	st	17	2 1 0	0,4465	0,4459	ss	0,4
1 0 3	0,1818	0,1816	st	13	2 1 1	0,4590	0,4593	m	6
1 1 0	0,1906	0,1911	s	2,9	2 0 4	0,4650	0,4644	ss	0,4
0 0 4		0,2096	—	0,4	2 1 2	0,4985	0,4985	m	4
1 1 2	0,2435	0,2434	st	12	1 0 6	0,5373	0,5353	s	1,4
2 0 0	0,2538	0,2548	ss	0,5	2 1 3	0,5638	0,5641	m	5
2 0 1	0,2669	0,2679	m	7	3 0 0	0,5728	0,5733	m	7
1 0 4	0,2735	0,2729	ss	0,9	2 0 5	0,5831	0,5823	m	3
2 0 2	0,3074	0,3071	m	4	3 0 1		0,5864	—	0
2 0 3	0,3726	0,3727	m	4	3 0 2	0,6245	0,6256	s	3,8
1 0 5	0,3921	0,3912	m	4	2 1 4	0,6555	0,6555	ss	0,6
1 1 4	0,4010	0,4003	st	7	1 1 6	0,6645	0,6627	m	8

Die Struktur wird in Abb. 2 veranschaulicht. Sie erinnert insofern an die Atomanordnung, die BEINTEMA für die Verbindungen $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sb}(\text{OH})_6]$ und $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sb}(\text{OH})_6]$ gefunden hat, daß die negativen Ionen in einer näherungsweise hexagonal dichtesten Kugelpackung geordnet sind. Für die erwähnten Verbindungen hat BEINTEMA die Gitterdimensionen $a = 16,02$, $c = 9,77$ und $a = 16,08$,

$c = 9,84$ Å gefunden. Die Basiskanten seiner Antimonate sind etwa dreimal so groß wie die von $\text{NaSbF}_4(\text{OH})_2$, während die c -Werte der drei Verbindungen fast dieselben sind.

Sb—O und Na—O betragen 2,00 bzw. 2,30 Å und die kürzesten O—O-Abstände sind 2,65 Å.

$\text{LiSb}(\text{OH})_6$

Diese Verbindung wurde nach F. BEILSTEIN und O. VON BLAESE¹⁾ dadurch erhalten, daß eine Kaliumhydropyroantimonatlösung mit LiCl versetzt und dann

langsam eingeeengt wurde. Es schied sich ein feinkristallinischer Niederschlag aus, von dem, nachdem er gereinigt und getrocknet war, Pulverphotogramme aufgenommen wurden.

Nach BEILSTEIN und VON BLAESE sollte das durch dieses Verfahren erhaltene $\text{LiSbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, d. h. $\text{LiSb}(\text{OH})_6$, aus mikroskopischen hexagonalen Täfelchen bestehen. Wie aus der Tabelle 5

¹⁾ F. BEILSTEIN u. O. VON BLAESE, Bull. Akad. Petersb. (2) 1890, 102.

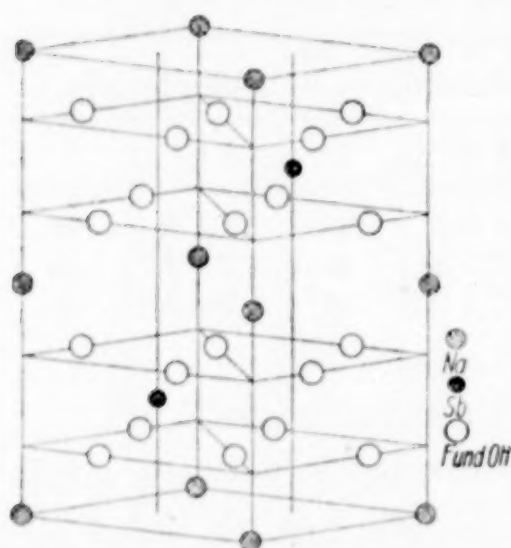


Abb. 2. Kristallstruktur von $\text{NaSbF}_4(\text{OH})_2$

Tabelle 5
Pulverphotogramm von $\text{LiSb}(\text{OH})_6$. Cr-K-Strahlung

hkl	$\sin^2 \Theta$		I	hkl	$\sin^2 \Theta$		I
	beob.	ber.			beob.	ber.	
101	0,1150	0,1147	st	103	0,5458	0,5463	m
110	0,1828	0,1823	s	300		0,5469	
002		0,2158	—	301	0,6013	0,6008	s
111	0,2366	0,2362	m	212	0,6411	0,6410	m
200	0,2430	0,2430	s	113	0,6684	0,6678	m
102	0,2761	0,2766	st	203	0,7291	0,7285	m
201	0,2962	0,2969	m	220		0,7290	
	0,3028		s	302	0,7634	0,7627	ss
112	0,3980	0,3981	st	221	0,7818	0,7829	s
210	0,4256	0,4252	m	310	0,7892	0,7898	s
202	0,4585	0,4588	m	311	0,8432	0,8436	s
211	0,4790	0,4789	m	004	0,8631	0,8632	s
003	0,4855	0,4855	ss	213	0,9096	0,9107	m
				104	0,9230	0,9239	m

hervorgeht, haben sich auch die Pulverphotogramme hexagonal indizieren lassen. Sämtliche Interferenzen außer einer schwachen, deren Ursprung fraglich erscheint, können einer quadratischen Form zugeordnet werden, die einer Zelle von den Dimensionen $a = 5,351$ und $c = 4,918 \text{ \AA}$ entspricht. Das Volum derselben ist etwa halb so groß wie das Elementarvolum von $\text{NaSbF}_4(\text{OH})_2$ und dürfte demgemäß nur eine Gruppe $\text{LiSb}(\text{OH})_6$ enthalten. Die Dichte berechnet sich unter dieser Voraussetzung zu 3,12, was befriedigend mit der experimentell gefundenen 3,01 übereinstimmt.

Meine Versuche, die Struktur dieser Verbindung zu bestimmen, sind bisher leider trotz zäher Bemühungen gescheitert. Aus der relativen Intensität der Reflexe scheint freilich hervorzugehen, daß die Sb-Atome in einem einfachen hexagonalen Gitter mit den Dimensionen der erwähnten Zelle geordnet sind. Die O-Atome haben aber wahrscheinlich eine verwickeltere Anordnung, als sich mit der angegebenen Zelle definieren läßt, d. h. die oben angenommenen Elementardimensionen dürften in Wirklichkeit zu klein sein. Eine Stütze für diese Auffassung mag vielleicht im Vorhandensein des Reflexes $\sin^2 \Theta = 0,3028$ erblickt werden, der tatsächlich einer Zelle mit der doppelten Höhe (als 113 indiziert) zugeordnet werden kann. Es ist ferner auffallend, daß das Volum der vorgeschlagenen kleinen Zelle (122 \AA^3) etwas größer als der halbe Elementarbereich der Verbindung $\text{NaSbF}_4(\text{OH})_2$ (118 \AA^3) ist. Obwohl die Li- erheblich kleiner als die Na-Atome sind, nimmt eine Gruppe $\text{LiSb}(\text{OH})_6$ einen größeren Raum ein als $\text{NaSbF}_4(\text{OH})_2$. Dies deutet darauf hin, daß

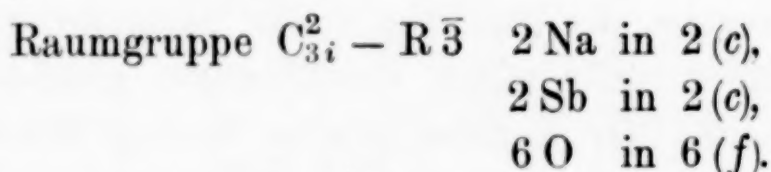
die Li-Atome im Lithiumantimonat zwischen nur vier OH-Ionen orientiert sind. Eine derartige Einlagerung dürfte kaum ohne eine Komplizierung des Sauerstoffgitters zustande kommen können, so daß dieses nur mittels einer größeren Elementarzelle beschrieben werden kann. Daß die Pulverphotogramme mit der oben angegebenen kleinen Zelle — die also nur eine Pseudo-Elementarzelle darstellen kann — im Einklang sind, dürfte dadurch erklärt werden können, daß das Sauerstoffgitter nur verhältnismäßig wenig von einer einfachen Anordnung abweicht.

Um das Strukturproblem von $\text{LiSb}(\text{OH})_6$ zu lösen, müssen LAUE- und Drehphotogramme aufgenommen werden. Leider habe ich bisher trotz mehrerer Versuche nicht so große Kristalle von dieser Verbindung herstellen können, daß sie zu diesem Zweck ausreichen. Es ist jedoch zu hoffen, daß dies durch weitere Versuche gelingen wird.

NaSbO_3 , AgSbO_3 und LiSbO_3

Diese drei Verbindungen wurden durch Erhitzen der entsprechenden Hexahydroxoantimonate an der Luft hergestellt.

NaSbO_3 war schon früher in diesem Institut durch Glühen einer Mischung von Na_2CO_3 und Antimonsäure hergestellt worden. Wie erwartet, hat es sich als mit dem Ilmenit, FeTiO_3 , isomorph herausgestellt. Die Kante des Elementarrhomboeders ist zu $6,14 \text{ \AA}$ und sein Winkel zu $5,13^\circ$ bestimmt worden. Die Atomanordnung ist die folgende:



Die Interferenzen der Pulverphotogramme waren etwas unscharf und es schien mir daher kaum möglich, die fünf Parameter genau zu bestimmen. Es wurde nur festgestellt, daß die von E. POSNJAK T. F. W. BARTH¹⁾ für CdTiO_3 gefundenen Parameter, wenn sie auf NaSbO_3 bezogen werden, eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten ergeben.

Die Entwässerung von $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ wurde, wie erwähnt, durch Erhitzen der Verbindung an der Luft bewirkt. Um zu untersuchen, ob es möglich wäre, dabei auch intermediäre Produkte zu erhalten, wurde diese Wärmebehandlung bei verschiedenen Temperaturen und

¹⁾ E. POSNJAK u. T. F. W. BARTH, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 88 (1934) 271.

hydroxoantimonate erhaltenen Verbindungen noch etwas Hydroxyl enthielten. Die Ladung des Anionengitters könnte nämlich dadurch neutralisiert werden, daß die Punktlage 16(c) nicht nur von Na- bzw. Ag-Ionen besetzt wäre, sondern auch einige Sb-Atome enthielte. Die Möglichkeit durfte nicht außer acht gelassen werden, daß der Ag-Verbindung die Formel $\text{Ag}_{12}\overset{\text{III}}{\text{Sb}}_4\overset{\text{V}}{\text{Sb}}_{16}\text{O}_{48}(\text{OH})_8$ zukäme. Andererseits könnte auch die Entwässerung während der Erhitzung vollständig sein und die Translationsgruppe die Zusammensetzung $\text{Ag}_{16}\text{Sb}_{16}\text{O}_{48}$ haben, d. h. die Verbindung einfach aus AgSbO_3 bestehen. Unter Voraussetzung der ersten dieser Alternative berechnet sich die Dichte zu 7,14, und wenn die Verbindung aus AgSbO_3 besteht, würde sie 6,81 sein. Der experimentell bestimmte Wert beträgt 6,69 und spricht zugunsten der Formel AgSbO_3 .

Eine weitere Stütze für diese Zusammensetzung ist die Tatsache, daß die Pulverphotogramme des Entwässerungsprodukts von $\text{AgSb}(\text{OH})_6$ keine anderen Interferenzen enthalten als die der flächenzentriert kubischen Phase. Würde nämlich die Formel der Verbindung $\text{Ag}_{12}\overset{\text{III}}{\text{Sb}}_4\overset{\text{V}}{\text{Sb}}_{16}\text{O}_{48}(\text{OH})_8$ sein, so müßte, wenn sie sich aus $\text{AgSb}(\text{OH})_6$ ausscheidet, gleichzeitig eine Ag-reichere Phase gebildet werden. Die Photogramme zeigen aber, wie erwähnt, keine Spur einer derartigen Substanz.

Im hiesigen Institut hat auch neuerdings K. DIHLSTRÖM ein völlig entwässertes Antimonsäurepräparat, d. h. rhombisches Sb_2O_4 , monatelang in einem Silbertiegel bei 800° gehalten. Seine Absicht war, daraus, wenn möglich, für LAUE- und Drehaufnahmen geeignete Kristalle von Sb_2O_4 herzustellen. Das Präparat ergab aber nach dieser Behandlung Pulverphotogramme, die mit denen des von $\text{AgSb}(\text{OH})_6$ erhaltenen Entwässerungsproduktes völlig übereinstimmten. Das Antimonoxyd hatte offenbar mit dem Silber reagiert und sich in ein Silberantimonat umgewandelt. Es ist damit endgültig bewiesen, daß das beim Erhitzen von $\text{AgSb}(\text{OH})_6$ erhaltene Produkt kein Hydroxyl enthält, sondern einfach aus AgSbO_3 besteht.

Seine Struktur muß demgemäß die folgende sein:

Raumgruppe $\text{O}_h^7 - \text{Fd } 3m$.	16 Ag in 16(c)
	16 Sb in 16(d),
	48 O in 48(f).

Wenn auch in diesem Falle für den Parameter der Punktlage 48(f) der Wert 0,29 gewählt wird, so fällt, wie aus der Tabelle 6 ersichtlich, die Übereinstimmung zwischen berechneten und beob-

Tabelle 6
Pulverphotogramme von AgSbO_3 . Cr-K-Strahlung

hkl	$\sin^2 \theta$		I		hkl	$\sin^2 \theta$		I	
	beob.	ber.	beob.	ber.		beob.	ber.	beob.	ber.
2 2 0	0,1004	0,0998	ss	0,6	4 4 4	0,5983	0,5985	m	12
3 1 1	0,1380	0,1372	ss	0,4	5 5 1	0,6359	0,6359	s	0,7
2 2 2	0,1507	0,1496	sst	88	7 1 1				
4 0 0	0,2008	0,1995	st	30	6 4 2		0,6983	—	0
3 3 1		0,2369	—	0	5 5 3	0,7354	0,7356	s	1,1
4 2 2	0,2986	0,2993	s	0,7	7 3 1				
3 3 3	0,3370	0,3367	s	1,2	8 0 0	0,7980	0,7980	m	9
5 1 1					7 3 3		0,8354	—	0,3
4 4 0	0,4000	0,3990	st	36	6 4 4		0,8479	—	0
5 3 1		0,4364	—	0,4	6 6 0	0,8975	0,8978	ss	0,5
4 4 2		0,4489	—	0	8 2 2				
6 2 0		0,4988	—	0	5 5 5	0,9353	0,9353	ss	0,6
5 2 3	0,5368	0,5362	ss	0,2	7 5 1				
6 2 2	0,5488	0,5486	st	40	6 6 2	0,9472	0,9476	st	34

achteten Intensitäten gut aus. Durch Intensitätsberechnungen ist auch dieselbe Struktur für die Na-Verbindung bestätigt worden.

NaSbO_3 tritt also in zwei verschiedenen Formen auf. Leider habe ich noch nicht entscheiden können, unter welchen Bedingungen sie stabil sind oder ob das kubische NaSbO_3 nur aus einem intermediär auftretenden instabilen Produkt besteht.

Die Tatsache, daß eine Struktur wie die der Pyrochlormineralen auch ohne OH- oder F-Ionen bestehen kann, wirft ein neues Licht auf das Problem der schwankenden Zusammensetzung dieser Stoffe. O. ROSÉN und A. WESTGREN haben neuerdings auf die Bedeutung des genannten Ergebnisses für diese Frage hingewiesen¹⁾.

Endlich soll noch mit einigen Worten der Untersuchung von LiSbO_3 erörtert werden. Diese Verbindung wurde teils durch Entwässerung von LiSb(OH)_6 , teils durch Erhitzen einer Mischung von Li_2CO_3 und Antimonsäure erhalten. Die Pulverphotogramme waren sehr linienreich und deuten auf eine verwickelte Struktur hin. Die quadratische Form der Verbindung habe ich noch nicht finden können. Es soll jedoch versucht werden, auch von dieser Substanz Kristalle zu bekommen, um ihr Strukturproblem lösen zu können.

Zusammenfassung

NaSb(OH)_6 und AgSb(OH)_6 sind isomorph, tetragonal mit den Gitterdimensionen, für jene Verbindung $a = 8,01 \text{ \AA}$, $c = 7,88 \text{ \AA}$, für diese $a = 8,12 \text{ \AA}$, $c = 7,91 \text{ \AA}$. Raumgruppe $C_{4h}^4 - P4_2/n$. 4 Na oder

¹⁾ O. ROSÉN u. A. WESTGREN, l. c.

Ag in 4(*d*), 4 Sb in 4(*c*), 24 OH in dreimal 8(*g*); $x_1 = 0,28$, $y_1 = 0,025$, $z_1 = 0,34$; $x_2 = 0,025$, $y_2 = 0,28$, $z_2 = 0,34$; $x_3 = 0,175$, $y_3 = 0,175$, $z_3 = 0,025$.

NaSbF₆ ist kubisch. $a = 8,18 \text{ \AA}$. Struktur wahrscheinlich: Raumgruppe $T_h^6 - Pa 3$. 4 Na in 4(*b*), 4 Sb in 4(*a*), 24 F in 24(*d*); $x = -0,05$, $y = 0,05$, $z = 0,225$.

NaSbF₄(OH)₂ ist trigonal. $a = 5,227 \text{ \AA}$, $c = 9,98 \text{ \AA}$. Raumgruppe $D_{3d}^2 - C\bar{3}1c$. 2 Na in 2(*b*), 2 Sb in 2(*c*), 8 F + 4 OH in 12(*i*); $x = y = 0,33$, $z = 0,15$.

LiSb(OH)₆ ist hexagonal oder trigonal. Die Pulverphotogramme stimmen mit der Zelle $a = 5,351 \text{ \AA}$, $c = 4,918 \text{ \AA}$ überein. Die wahre Elementarzelle ist jedoch wahrscheinlich größer.

NaSbO₃ kommt in zwei Formen vor. Die eine ist mit Ilmenit isomorph; $a = 6,14 \text{ \AA}$, $\alpha = 51^\circ,3$. Die andere ist kubisch mit $a = 10,20 \text{ \AA}$. Raumgruppe $O_h^7 - Fd 3m$. 16 Na in 16(*c*), 16 Sb in 16(*d*), 48 O in 48(*f*); $x = 0,29$.

AgSbO₃ ist mit dem kubischen NaSbO₃ isomorph; $a = 10,23 \text{ \AA}$.

LiSbO₃ hat eine verwickelte Struktur, die noch nicht bestimmt worden ist.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt. Versuche sollen, wie erwähnt, unternommen werden, um die Anordnung der Atome in LiSb(OH)₆ und LiSbO₃ festzustellen. Das Strukturproblem der miteinander isomorphen Verbindungen NH₄SbF₆, KSbF₆ und TlSbF₆ ist bereits in Angriff genommen worden. Ihr Bau ähnelt demjenigen von NaSbF₆, ist aber monoklin deformiert. Es sollen auch entsprechende Vanadinate, Niobate und Tantalate untersucht werden.

Zuletzt möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. WESTGREN, der mir das Untersuchungsthema vorgeschlagen und mich während der Arbeit in vieler Hinsicht unterstützt hat, herzlich danken.

Stockholm, Institut für allg. u. anorg. Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. April 1938.

Röntgenanalyse des Systems Arsen-Antimon

W. TRZEBIATOWSKI und E. BRYJAK

Mit einer Abbildung im Text

Das Zustandsdiagramm der Arsen-Antimon-Legierungen wurde nach dem thermoanalytischen Verfahren von N. PARRAVANO und P. DE CESARIS¹⁾, sowie von Q. A. MANSURI²⁾ entworfen. Diese Untersuchungen stimmen qualitativ miteinander überein. In dem zur Untersuchung gelangten Bereiche (bis maxim. 80 Gew.-% As) erstarren die Legierungen zu einer kontinuierlich verlaufenden Mischkristallreihe. In der Gegend von 82,5 (PARRAVANO) bzw. 87 Gew.-% (MANSURI) Antimon zeichnen sich die Erstarrungstemperaturen durch ein ausgeprägtes Minimum aus. Wie man aus vielen bekannten Beispielen folgern kann, weist ein derartiges Minimum auf weitere Umwandlungen in der festen Mischphase hin, für welche aber die genannten Forscher thermoanalytisch keine Anzeichen gefunden haben. Andererseits stellte G. KALB³⁾ durch mikroskopische Untersuchungen von Allemontiten, d. h. natürlich vorkommenden As-Sb-Legierungen fest, daß von Allemont (Frankreich) stammende Proben deutlich zweiphasig sind, wogegen Allemontit von Przibram (Tschechoslowakei) eine „gelartige Struktur zweier innig verwachsenen Komponenten“ aufweist. G. KALB ist der Meinung, daß diese Struktur durch Entmischung einer bei hohen Temperaturen stabilen Mischkristallreihe entstanden ist. Ein Beweis dafür bleibt aber noch aus.

Diese Umstände veranlaßten uns, das System **As-Sb** einer eingehenden Röntgenanalyse zu unterwerfen. Es war zu erhoffen, daß auf diesem Wege vielleicht die in der festen Phase langsam verlaufenden Umwandlungen zu erfassen wären, die sonst auf anderem Wege kaum nachzuweisen sind. Andererseits sollte auch die Struktur der Allemontite näher aufgeklärt werden.

¹⁾ N. PARRAVANO und P. DE CESARIS, *Int. Z. Metallographie* 2 (1912), 70.

²⁾ Q. A. MANSURI, *J. chem. Soc. London* 1928, II, 2107.

³⁾ G. KALB, *Metall u. Erz* 23 (1926), 113.

Versuchsanordnung

Legierungen wechselnder Zusammensetzung, in einer Gesamtzahl von 20 Proben, wurden aus reinstem Antimon (Kahlbaum) sowie Arsen (Merck) in evakuierten und zugeschmolzenen Hartglasröhren im elektrischen Ofen erschmolzen. Arsen wurde zwecks besonderer Reinigung vorerst noch zweimal unter Hochvakuum sublimiert. Proben mit einem As-Gehalt von über 60% mußten des hohen Dampfdruckes wegen in dickwandigen, evakuierten und abgeschmolzenen Quarzröhren bei 820° erschmolzen werden. Auf diese Weise wurde auch eine Probe von reinem geschmolzenen Arsen bei 850° erhalten und für die Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten verwendet. Die Legierungen wurden nach dem Erkalten gepulvert, analysiert, bei 550° homogenisiert und darauf weiteren Wärmebehandlungen in evakuierten und zugeschmolzenen Glasröhren ausgesetzt. Als Glühtemperaturen wurden außer 550° noch 400°, 300° und 200° gewählt, wobei festgestellt wurde, daß die Gleichgewichtseinstellung besonders bei den niedrigen Temperaturen erst nach sehr langdauernden Temperungen erfolgt. Die letzteren wurden im elektrischen Widerstandsofen unter Konstanthaltung der Temperatur innerhalb $\pm 10^\circ$ vorgenommen. Bei 550°, bzw. in manchen Fällen auch bei $\pm 400^\circ$ mußten Maßregeln getroffen werden, um unliebsame Sublimationserscheinungen, besonders bei den As-reichen Proben, zu verhüten. Dies konnte durch Einsetzen der Glasröhren in ein eisernes Rohr, welches guten Temperatúrausgleich bewirkte, erreicht werden. Die Abkühlung der Proben erfolgte an der Luft, mit Ausnahme einer gewissen Menge von Proben, welche von 550° ab sehr langsam (etwa 100—150° pro Tag) mit dem Ofen abgekühlt wurden.

Sämtliche Legierungen wurden nach dem Destillationsverfahren¹⁾ zwei- oder dreifach analysiert. Zu diesem Zwecke wurden sie in konzentrierter Salpetersäure gelöst, darauf mit Schwefelsäure abgedampft und in den Destillationsapparat übergeführt, nach Reduktion mit Hydrazinsulfat und Zusatzung von Salzsäure und Borax destilliert. Das Arsentrichlorid wurde darauf in der Vorlage mittels n/10-KBrO₃ titriert.

Von den wärmebehandelten Legierungen wurden Pulveraufnahmen mittels einer Kamera von 57,8 mm Durchmesser ausgeführt. Soweit es die Beschaffenheit der „letzten“ Linien gestattete, wurden auch Rückstrahlaufnahmen in der symmetrischen Fokuskamera (Durchmesser = 86,3 mm) nach SEEMANN ausgeführt. Der Durchmesser der Kamera war durch Aufnahmen mit Diamantpulver als

¹⁾ H. BILTZ, Ausführung quantitativer Analysen (1930), S. 333.

Eichstoff¹⁾ festgesetzt. Als Strahlungsquelle wurde eine SEEMANN-Röhre mit Fe- bzw. Cr-Anode benutzt.

Versuchsergebnisse

Die Gitterkonstanten der Endglieder der Mischkristallreihe, also des Antimons und des Arsens, wurden durch Präzisionsaufnahmen bestimmt. Während pulverisiertes und rekristallisiertes Antimon sehr gute Linienschärfe ergab, war dies beim sublimierten Arsen nicht der Fall. Erst unter Druck geschmolzenes Arsen lieferte die letzten Linien in auswertbarer Schärfe. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Auf eine Extrapolation wurde verzichtet.

Tabelle 1

Fe K-Strahlung r = Rhomboederkante ω = Rhomboederwinkel

	Film Nr.	$h k l$	a	$h k l$	c	c/a	r	ω	Dichte röntg.
<i>Sb</i>	196	$\left\{ \begin{smallmatrix} (312) \\ (314) \end{smallmatrix} \right\}$	4,3000	$\left\{ \begin{smallmatrix} (128) \\ (10,11) \end{smallmatrix} \right\}$	11,251	2,616 ₅	4,497 ₈	57° 7'	6,68
<i>As</i>	273	(300)	3,750	$\left\{ \begin{smallmatrix} (119) \\ (125) \end{smallmatrix} \right\}$	10,532	2,808	4,123 ₅	54° 4,5'	5,82

Die Übereinstimmung dieser Werte mit den Angaben von E. R. JETTE und F. J. FOOTE²⁾ für Antimon ($r = 4,497_8 - \omega = 57^\circ 6,5'$) ist recht gut, wogegen die Werte für Arsen von den Angaben von W. H. WILLOT und E. J. EVANS³⁾ ($r = 4,135 - \omega = 54^\circ 7,5'$) ziemlich weit abweichen, dagegen mit den Werten von G. HÄGG und A. G. HYBINETTE⁴⁾ ($r = 4,123 - \omega = 54^\circ 6'$) übereinstimmen.

Da nach den thermoanalytischen Untersuchungen⁵⁾ eine kontinuierlich verlaufende Mischkristallreihe bestehen soll, waren an erster Stelle Pulveraufnahmen von möglichst hoch getemperten und schnell abgekühlten Legierungen erwünscht. Als höchste Glühtemperatur war 550° gewählt, doch mußte sie bei einem 80% übersteigenden As-Gehalt aus bekannten Gründen auf 400° erniedrigt werden. Daran schlossen sich weitere Wärmebehandlungen der Legierungen bei 400°, 300° und 200° an.

¹⁾ W. TRZEBIATOWSKI, Roczniki Chem. 17 (1937), 1.

²⁾ E. R. JETTE u. F. J. FOOTE, J. chem. Physics 1 (1933), 753.

³⁾ W. H. WILLOT u. E. J. EVANS, Philos. Mag. J. Sci. 18 (1934), 114.

⁴⁾ G. HÄGG u. A. G. HYBINETTE, Philos. Mag. J. Sci. 20 (1935), 913.

⁵⁾ N. PARRAVANO, DE CESARIS u. Q. A. MANSURI, l. c.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen an erschmolzenen und natürlichen Legierungen sind in Tabelle 2—4 zusammengefaßt worden. Insgesamt sind mehr als 200 Aufnahmen ausgeführt worden. Aus Raumersparnis wird aber nur etwa die Hälfte angeführt. Insbesondere wird auf die Wiedergabe aller Aufnahmen, welche an den bei 200° getemperten Proben ausgeführt worden sind, verzichtet, da bei der Mehrzahl dieser Proben sich keine weiteren Besonderheiten ergaben. Sofern nach einer Wärmebehandlung von derselben Probe ein Pulver- sowie ein Rückstrahldiagramm aufgenommen wurde, so fand in der Tabelle nur eine davon ihre Aufnahme. Der Verlauf der Gitterkonstanten der bei übereinstimmender Temperatur d. h. bei 400° homogenisierten Legierungen ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Tabelle 2

Glühtemperatur 550°, Fe K-Strahlung

F = Fokussierungsaufnahme *P* = Pulveraufnahme

Proben Nr.	As At.-%	Glühdauer in Stdn.	Abkühlung in Stdn.	Film Nr.	<i>r</i>	<i>ω</i>	Bemerkungen
11	4,8	144	100	<i>F</i> 280	4,4837	56° 56'	{ Tempering d. β-Phase + 2 Fremd- linien (α)
12	10,7	144	100	<i>F</i> 284	4,4672	56 45	
1	15,3	96	72	<i>F</i> 197	4,4501	56 33	
9	21,3	325	Luft	<i>P</i> 435	4,429	56 24	
9	21,3	96	72	<i>F</i> 199	4,4298	56 24	
21	25,0	325	Luft	<i>F</i> 440	4,425	56 12	
21	25,0	144	72	<i>P</i> 478	4,416	56 28	
14	27,6	280	Luft	<i>P</i> 422	<i>a</i> = 11,08	—	
14	27,6	600	Luft	<i>P</i> 433	4,384	56 12	
2	28,8	325	Luft	<i>F</i> 441	4,4024	56 10	
2	28,8	96	72	<i>F</i> 201	4,4024	56 10	{ Glüh- temperatur 500°
17	30,9	230	Luft	<i>P</i> 375	4,409	56 8	
17	30,9	144	72	<i>P</i> 477	4,393	56 12	
15	34,9	144	Luft	<i>P</i> 474	4,379	56 9	
15	34,9	93	4	<i>F</i> 320	4,3768	55 59	
3	40,9	325	Luft	<i>P</i> 434	4,354	55 48	{ Probe 3 aus 300° <i>P</i> 349 (α + β) → α verwaschene Linien
3	40,9	96	72	<i>F</i> 208	4,3498	55 56	
3	40,9	600	Luft	<i>P</i> 436	4,321	56 11	
16	46,3	93	Luft	<i>P</i> 319	4,323	55 35	
16	46,3	144	72	<i>P</i> 476	4,317	55 59	
4	51,0	335	Luft	<i>P</i> 438	4,315	55 40	
4	51,0	96	72	<i>F</i> 231	4,3007	55 47	
5	56,3	230	230	<i>F</i> 244	4,2807	55 38	
18	66,0	144	Luft	<i>P</i> 475	4,270	55 6	
6	70,7	325	Luft	<i>P</i> 437	4,246	54 55	
6	70,7	230	230	<i>F</i> 246	4,2468	54 48	{ einphasiger Mischkristall
19	77,2	282	Luft	<i>P</i> 424	4,218	54 31	
Allemontit Przibram desgl.	53,3	325	Luft	<i>P</i> 443	4,282	55 34	
	53,3	237	230	<i>P</i> 272	4,268	55 28	

Tabelle 3
Glühtemperatur 400°, Fe K-Strahlung
F = Fokussierungsaufnahme, P = Pulveraufnahme
Luftkühlung

Proben Nr.	As At.-%	Glühdauer in Std.	Film Nr.	r	ω	Bemerkungen
11	4,8	792	F 393	4,4837	56° 56'	
12	10,7	792	F 394	4,4672	56 45	
1	15,3	792	F 389	4,4501	56 33	
9	21,3	792	F 390	4,4298	56 24	
21	25,0	792	F 412	4,425	56 12	
14	27,6	792	P 396	a = 11,10	—	{ Temperung d. β-Phase + 2 Fremdlinien
2	28,8	792	F 397	4,4024	56 10	
17	30,9	792	P 392	4,389	56 15	
15	34,9	792	P 406	4,380	56 7	
3	40,9	792	P 398	4,356	55 56	{ Probe 3 aus 300° P 349 (α + β)
3	40,9	792	P 413	4,319	55 43	
			a = 11,09	—		
16	46,3	792	P 411	4,325	55 41	{ Probe 16 a. 300° P 353 (β)
16	46,3	792	P 408	a = 11,10	—	
4	51,0	792	F 399	4,3138	55 42	
5	56,3	792	P 402	4,310	55 34	
18	66,0	792	P 404	4,265	55 15	
6	70,7	792	F 400	4,2468	54 48	
19	77,2	792	P 409	4,231	54 29	
8	86,1	792	P 444	4,134	54 8	Rekristall. Stück Pulver (β)-Phase
8	86,1	792	P 401	a = 11,09	—	
20	89,5	792	P 410	4,166	54 16	
10	93,0	792	P 403	4,132	54 5	{ Probe nicht ein- heitl. + 1 Fremdlinie
22	96,7	993	P 467	4,135	54 8	
22	96,7	993	P 468	4,123	54 9	
Allemontit Przibram }	53,3	792	P 388	4,289	55 10	{ einphasiger Mischkristall
Allemont	71,4	792	P 391	4,230	54 28	{ einphas. Misch- kristall + 1 Fremdlinie β

Aus den angeführten Versuchsdaten ist zunächst zu entnehmen, daß die Existenz einer kontinuierlichen Mischkristallreihe zwischen Arsen und Antimon bestätigt wird. Es ist weiter zu verzeichnen, daß die Gitterkonstanten der Proben Nr. 11, 12, 1 und 9, also bis zu einem Gehalt von 21,3 Atom-% As, von der

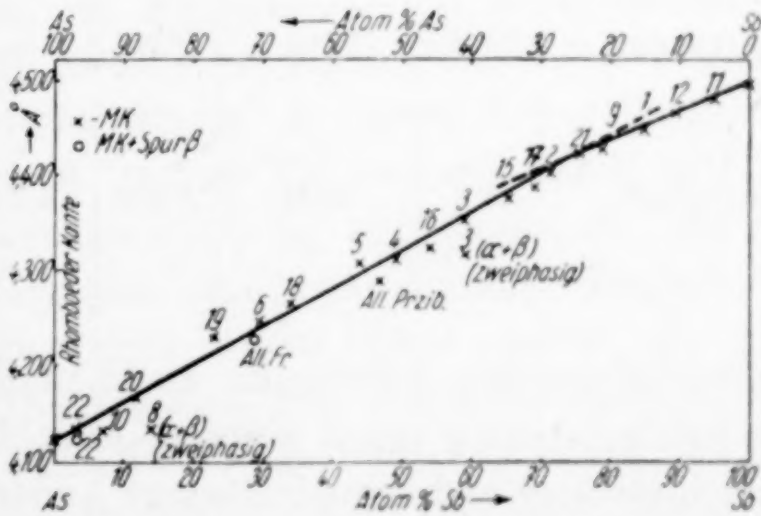


Abb. 1. Verlauf der Gitterkonstanten der As — Sb Mischkristalle nach Temperung bei 400°

Tabelle 4
 Glühtemperatur 300°, Fe K-Strahlung
F = Fokussierungsaufnahme, *P* = Pulveraufnahme
 Luftkühlung

Proben Nr.	As At.-%	Glühdauer in Stdn.	Film Nr.	<i>r</i>	ω	Bemerkungen
11	4,8	1703	<i>F</i> 347	4,4837	56° 56'	
12	10,7	1703	<i>F</i> 348	4,4672	56 45	
1	15,3	2113	<i>F</i> 335	4,4501	56 33	
9	21,3	2113	<i>F</i> 336	4,4298	56 24	
21 <i>a</i>	25,0	1000	<i>P</i> 420	4,409	56 19	
21 <i>b</i>	25,0	1000	<i>P</i> 416	$a = 11,10$	—	(β) } Probe nicht
21 <i>b</i>	25,0	1000	<i>P</i> 421	4,289	55 55	(α) } einheitlich
21 <i>a</i>	25,0	2460	<i>P</i> 458	4,412	56 13	{ <i>P</i> 420 weitere 1460 Stdn. geglüht
21 <i>b</i>	25,0	2460	<i>P</i> 457	$a = 11,09$	—	{ <i>P</i> 416 und 421 nach Zusammen- mischung weitere 1460 Stdn. gegl.
14	27,6	1703	<i>P</i> 345	$a = 11,11$	—	{ Temperung d. β -Phase
2	28,8	2113	<i>F</i> 339	4,4024	56 10	
17	30,9	2460	<i>P</i> 459	4,400	56 17	
15	34,9	1560	<i>P</i> 350	4,381	56 8	
3	40,9	550	<i>F</i> 296	4,3509	55 49	{ ($\alpha + \beta$) Probe 3
3	40,9	2113	<i>P</i> 349	4,356	55 56	{ <i>F</i> 296 weitere 1563 Stdn. gegl.
16	46,3	1560	<i>P</i> 353	$a = 11,08$	—	(β)
4	51,0	2113	<i>F</i> 342	4,3094	55 38	
5	56,3	550	<i>F</i> 299	4,293	55 29	
18	66,0	2690	<i>P</i> 460	4,270	55 6	verwasch. Linien
6	70,7	1560	<i>F</i> 344	4,2468	54 48	
19	77,2	2690	<i>P</i> 461	4,231	54 29	+ 1 Fremddlinie (β)
8	86,1	2110	<i>P</i> 337	4,134	54 8	{ + 1 Fremddlinie
20	89,5	2690	<i>P</i> 462	4,174	54 11	{ (β) verwaschene
10	93,0	2110	<i>P</i> 338	4,131	54 4	{ Linien
Allemontit Przibram }	53,3	2110	<i>P</i> 346	4,289	55 8	{ + 1 Fremddlinie (β)
Allemont	71,4	2010	<i>P</i> 334	—	—	{ einphasiger Mischkristall
Allemont	71,4	4560	<i>P</i> 456	4,235	54 29	{ diffuse Linien — nicht auswertbar
						{ Probe <i>P</i> 334 weit. 2550 Stdn. geglüht
						{ diffuse Linien
						{ einphas. MK + 1 Fremddlinie (β)

Glühbehandlung vollständig unabhängig sind. Dagegen weisen die Gitterkonstanten einer weiteren Anzahl von Proben kleine, aber gut nachweisbare und reproduzierbare Änderungen auf, welche bei den entsprechenden Legierungen in einer Abhängigkeit von der Glühbehandlung stehen. In dieser Hinsicht stellen nur die Proben Nr. 2, 15 und 6 eine Ausnahme dar. Die Änderungen in den Abmessungen des Ele-

mentarkörpers lassen sich bei den Proben Nr. 17, 3, 16 und 4 bereits bei den Temperungen von 550° erkennen (Tabelle 2), und zwar bewirkt eine langsame Abkühlung von dieser Temperatur eine Abnahme der Gitterkonstante gegenüber den von derselben Temperatur abgeschreckten Proben. Denselben Verlauf der Gitterkonstanten zeigen die zuletzt genannten Proben, sowie Probe Nr. 5 auch nach langdauernden Glühungen bei 400° , 300° sowie auch 200° auf (Tabelle 3 und 4). Besonders gut ist dies aus dem Verhalten der Probe Nr. 4 zu ersehen (vgl. Tabelle 5), von welcher Rückstrahlaufnahmen in der Fokussierungskamera nach allen Temperungen angefertigt werden konnten.

Tabelle 5

Probe Nr. 4 51,0 At.-% As; Fokussierungsaufnahmen Fe K-Strahlung

Glüh- temperatur	Dauer Std.	Abkühlung Std.	Film Nr.	r	ω
550°	96	72	F231	4,300	$55^{\circ} 47'$
550	335	Luft	F488	4,3201	55 32
400	792	"	F399	4,3138	55 42
300	2113	"	F342	4,3094	55 38
200	1350	"	F365	4,3054	55 40

Von den As-reicheren Proben zeigt Probe Nr. 18 nur einen Unterschied zwischen der Temperung bei 550° und 400° , dagegen weist Probe Nr. 6 (70,7 Atom-% As) überhaupt keine Änderungen mehr auf, was durch Präzisionsaufnahmen festgestellt wurde. Die As-reichsten Proben Nr. 19 und 20 zeichnen sich dagegen durch ein entgegengesetztes Verhalten aus. Hier bewirken niedrige Glühtemperaturen (300° und 200°) eine Vergrößerung der Gitterkonstante gegenüber der Einwirkung von höheren Glühtemperaturen (400°). Dies liefert den Beweis dafür, daß die Zunahme der Gitterkonstante, die vorhin beschrieben wurde, nicht etwa durch Sublimation kleiner Mengen von Arsen vorgetäuscht wurde, da sonst dieser Umstand viel mehr bei den As-reichsten Proben ins Gewicht fallen müßte.

Wie weiter aus den Tabellen 2—4 zu entnehmen ist, wurde in einer Anzahl von Legierungen eine Umwandlung festgestellt, welche sich durch die Bildung einer neuen Phase äußert, die wir mit β bezeichnen wollen. Die Umwandlung des Mischkristalls erfolgte bei 300° in den Proben Nr. 21, 3 und 16, wobei Nr. 21 und 16 keine Spuren des Mischkristalls mehr aufwiesen, dagegen Nr. 3 zweiphasig erscheint. Im letzten Falle waren nach 550 Stunden Glühdauer im Pulverdiagramm noch keine Anzeichen einer neuen

Phase nachzuweisen. Die Umwandlung setzte also erst nach weiterer Temperung innerhalb 550—2113 Stunden ein. Im allgemeinen muß hervorgehoben werden, daß diese Umwandlung recht träge erfolgt und öfters ausbleiben kann. So wurden z. B. von Nr. 21 zwei identisch behandelte Proben separat bei 300° insgesamt 2460 Stunden lang geglüht (Tabelle 4). Dabei erfolgte die Umwandlung nur in einer Probe (b), blieb aber in der zweiten (a) vollständig aus. Andererseits scheint auch eine Pulverisierung der Legierungen einen Einfluß auf die Umwandlungsgeschwindigkeit zu haben, da bei Temperungen grob zerkleinerter Proben niemals eine Umwandlung beobachtet werden konnte.

Die Bildung der β -Phase ist noch in einem Falle zu verzeichnen, nämlich in Probe Nr. 14 (22 Gew.-% As), welche durch unerwünschten Zufall beim Tempern eine höhere Temperatur als 550° erreichte. Die Probe sublimierte in zwei Teile, wobei der Rückstand (19,0 Gew.-% = 27,6 Atom-% As) sich einheitlich als β erwies. Desgleichen erfolgte bei Probe Nr. 8 (86,1 Atom-% As) eine teilweise Rekristallisation während der Temperung bei 400° (792 Stunden) (Tabelle 3), so daß eine grobkörnige Partie und ein loses Pulver hinterblieb. Das letztere erwies sich wieder als reine β -Phase, die erstere als homogener Mischkristall. (Eine Analyse war leider wegen mangelhafter Menge nicht ausführbar.) Außerdem muß hervorgehoben werden, daß Proben Nr. 19 und 10 im Pulverdiagramm eine schwache Linie ($\theta = 17^\circ 45'$) erkennen lassen, welche der β -Phase zugeordnet werden kann [(111) vgl. Tabelle 6], diese Proben erweisen sich also als zweiphasig mit einem großen Überschuß an dem MK. Diese Linie tritt auch bei der Probe Nr. 8 (400°) auf.

Das Pulverdiagramm der β -Phase (Tabelle 6) läßt sich kubisch indizieren. Die aus den intensiven Linien berechnete Gitterkonstante beträgt $a = 5,545 \text{ \AA}$. Eine größere Anzahl schwacher Linien veranlassen aber die Gitterkonstante zu verdoppeln. Da nur ungemischte Indizes zu verzeichnen sind, liegt eine allseitig flächenzentrierte Zelle vor. Der Wert der Gitterkonstante schwankt in den Grenzen von 11,06—11,12 \AA , eine bestimmte Abhängigkeit von der Zusammensetzung bzw. der Wärmebehandlung läßt sich nicht erkennen. Desgleichen führten Dichtebestimmungen (Probe Nr. 16 und 21) zu keiner eindeutigen Feststellung der Atomzahl in der Zelle, wenn eine einfache Atomsubstitution angenommen wird.

Die β -Phase kann durch Tempern bei 550° wiederum in den Mischkristall übergeführt werden. Doch erfolgt diese Rückwandlung

Tabelle 6

Probe Nr. 21b, 25,0 Atom-% As. 300°. 2450 Stunden getempert
Pulverdiagramm P 457. Fe K-Strahlung

Lf. Nr.	Int.	Indizes		$\sin^2 \Theta$		Lfd. Nr.	Int.	Indizes		$\sin^2 \Theta$	
		kleine Zelle	große Zelle	gef.	ber.			kleine Zelle	große Zelle	gef.	ber.
1	ss	111 (β)	222	0,0757	0,0747	14	m	331	662	0,5762	0,5752
2	st	111	222	0,0919	0,0908	15	m	420	840	0,6071	0,6065
3	m	200	400	0,1230	0,1211	16	ss	—	{ 753 }	0,6280	0,6281
4	ss	—	331	0,1468	0,1438	17	s	—	931	0,6889	0,6886
5	ss	220 (β)	440	0,2021	0,1994	18	m	422	844	0,7259	0,7266
6	st	220	440	0,2440	0,2422	19	ss	—	{ 771 }	0,7490	0,7492
7	ss	311 (β)	622	0,2759	0,2742	20	m	—	{ 951 }	0,8106	0,8098
8	st	311	622	0,3359	0,3331	21	sst	{ 511 }	10,22	0,8176	0,8176
9	m	222	444	0,3655	0,3633	22	m	—	953	0,8702	0,8702
10	m	—	{ 551 }	0,3875	0,3860						
			{ 711 }								
			{ 553 }								
11	s	—	{ 731 }	0,4474	0,4466						
12	ss	400	800	0,4854	0,4844						
13	ss	—	733	0,5090	0,5071						

$$a_{(666)} = 11,105 \text{ \AA}$$

langsam. Eine 280-stündige Temperung der β -Phase (Probe Nr. 14, Tabelle 2) bei 550° läßt erst die ersten Anzeichen einer Umwandlung erkennen. Nach 600 Stunden sind im Pulverdiagramm nur noch die Interferenzen des MK zu erkennen, die allerdings noch stark diffus ausfallen. Die Gitterkonstante dieses MK ist aber um etwa 0,03 Å kleiner als zu erwarten war. Dasselbe wurde bei der Probe Nr. 3 (Tabelle 2) festgestellt.

Wie anfangs erwähnt, wurden auch die natürlichen As-Sb-Legierungen die „Allemontite“ in den Bereich unserer Untersuchungen gezogen. Insbesondere standen uns Proben von Allemont (Frankreich) sowie von Przibram (Tschechoslowakei) zur Verfügung¹⁾. Pulverdiagramme, deren letzte Linien stark diffus ausfallen, ergaben, daß diese aus rhomboedrischen, zu den erschmolzenen Legierungen analogen Strukturelementen aufgebaut sind. Allemontit von Allemont erwies sich in Übereinstimmung mit G. KALB²⁾ als zweiphasig. Der eine Bestandteil ist ein As-reicher MK, der zweite stellt, nach der Gitterkonstante geschätzt, praktisch reines Arsen dar. Die diffusen

¹⁾ Herrn Prof. M. KAMIŃSKI danken wir freundlichst für die Überlassung der Proben aus der Sammlung des Mineralogischen Instituts der T. H. Lwów.

²⁾ G. KALB, l. c.

Linien gestatten nicht, die Gitterkonstante genügend genau festzusetzen, jedenfalls ist der Sb-Gehalt der letzten Phase sehr gering. Die Struktur des Allemontits von Przibram erwies sich dagegen als einphasig und entspricht einem üblichen MK.

Tabelle 7
Pulveraufnahmen von Allemontiten. Fe K-Strahlung

Bezeichnung	As At.-%	Film Nr.	Ergebnis	<i>r</i>	ω
Przibram . .	53,3	P 209	{ einphasiger Mischkristall }	4,275	55° 51'
Allemont . .	71,4	P 274	{ zweiphasiger {I Mischkristall {II	4,11 ± 0,01 4,27	53 55 36

Die Allemontite wurden ebenfalls den angeführten Wärmebehandlungen ausgesetzt (Tabelle 2—4). Allemontit (Przibram) erleidet dabei keine nennenswerten Änderungen. Das Pulverdiagramm zeigt nur verbesserte Linienschärfe und eventuell kleine Unterschiede in den Abmessungen der Gitterkonstante. Dagegen verändert Allemontit von Allemont weitgehend seine Struktur. Eine Temperung bei 550° bewirkte sofort eine Sublimation der As-reichsten Phase, was sonst bei entsprechender durchschnittlicher Zusammensetzung noch nicht der Fall ist (Probe Nr. 6). Die Temperung bei 400° führt einen Konzentrationsausgleich zwischen den beiden Strukturelementen herbei. Man erhält einen Mischkristall, dessen Gitterkonstante etwa 70 Atom-% entspricht. Bei 300° geht diese Diffusion in demselben Sinne, aber sehr langsam vor. Nach 2010 Stunden ist das Diagramm überhaupt nicht zu entziffern, nach 4560 Stunden (über 6 Monate) Glühdauer kann es ausgewertet werden, obwohl die Linien immer noch stark diffus ausfallen.

Diskussion

Die angeführten Untersuchungen gestatten, den Aufbau der As-Sb-Legierungen von einem neuen Standpunkte aufzufassen. Einerseits sind dafür die Änderungen der Gitterkonstante des Mischkristalls in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung sowie der Wärmebehandlung maßgebend, anderseits seine Umwandlung, die zur Bildung der β -Phase führt.

Beobachtet man den Verlauf der Gitterkonstante mit der atomaren Zusammensetzung der Legierungen nach einer Temperung bei 400° (vgl. Tabelle 3), so lassen sich drei Intervalle unterscheiden. Das erste reicht von 0 bis etwa 20/25 Atom-% As-Gehalt, das zweite

von da ab bis etwa 70 Atom-% As, das letzte findet mit dem reinen Arsen sein natürliches Ende.

Das erste Intervall (0—20/25 Atom-% As) zeichnet sich durch die vollständige Unabhängigkeit der Gitterkonstanten von der Wärmebehandlung, sowie durch einen ausgezeichneten linearen Verlauf dieser Konstante mit der atomaren Zusammensetzung der Legierungen, aus. Dieses Verhalten liefert den Beweis, daß in diesen Grenzen der Sb-reiche MK bis zu den niedrigsten Temperaturen (200°) erhalten bleibt und somit keine Löslichkeitsgrenzen überschritten werden.

Im zweiten Intervall (20/25—70 Atom-% As) verhalten sich die Legierungen in dieser Hinsicht anders. Der lineare Verlauf der Gitterkonstanten von Legierungen, die bei derselben Temperatur getempert und abgeschreckt worden sind, bleibt zwar im allgemeinen erhalten, doch ist eine Änderung in der Neigung der Graden gegenüber dem ersten Intervall wahrzunehmen (Abb. 1). Weiter tritt auch die im vorangehenden Kapitel beschriebene Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Glühtemperatur auf. In diesem Intervall erfolgt auch unter Umständen die Umwandlung des MK in die β -Phase. Es steht nahe, die Änderungen der Gitterkonstante mit einer Überschreitung von Löslichkeitsgrenzen und Bildung der β -Phase in Zusammenhang zu setzen.

Die β -Phase, die eine kubische Struktur besitzt, kann nicht eine definierte Zusammensetzung besitzen. Dafür sprechen insbesondere die Pulverdiagramme der Proben Nr. 21 (25 Atom-% As), Nr. 14 (27,6 Atom-%) und Nr. 16 (46,3 Atom-% As) die trotz starker Exponierung nicht die Spur von fremden, insbesondere auch von einem MK stammenden Interferenzen, erkennen lassen. Auch das Verhalten der Probe Nr. 3 (40,9 Atom-% As) nach Tempern bei 300° (vgl. Tabelle 4) spricht dafür. Diese Aufnahme (P 349) zeigt ein Gemisch von MK und β -Phase an, wobei der MK nur kleine Änderungen seiner Abmessungen aufweist. Die β -Phase muß also als eine intermediäre Kristallart von weiterem Existenzbereich angesehen werden. Andererseits ist es merkwürdig, daß die Abmessungen der Elementarzelle nur in engen Grenzen schwanken.

Die Rückwandlung der β -Phase in den Mischkristall erfolgt bei Temperaturen oberhalb 400°, da Pulverdiagramme nach einer Temperung bei dieser Temperatur noch keine Anzeichen von MK-Interferenzen lieferten, die letzten jedoch nach Tempern bei 550° erscheinen. Es muß hervorgehoben werden, daß Nr. 6 eine Mittelstellung zwischen dem II. und III. Intervall einnimmt.

Im dritten Intervall (70—100 Atom-% As) muß mit einer starken Druckabhängigkeit der Gleichgewichtslage gerechnet werden, da Arsen nach den Untersuchungen von W. HEIKE und A. LEROUX¹⁾ bei 812° schmilzt. Diese Legierungen neigen leicht zur Zersetzung durch Sublimation (z. B. Probe Nr. 8) und weisen im Pulverdiagramm öfters die Gegenwart einer gewissen Menge der β -Phase auf, wie dies das Auftreten der (222)-Linie beweist. Da die β -Phase jedenfalls viel Sb-reicher ist, wird verständlich, daß der Mischkristall noch As-reicher wird und dann eine kleinere Gitterkonstante aufweist, wie es dem linearen Verlaufe entsprechen würde.

Von den natürlichen As-Sb-Legierungen reiht sich die Probe von Przibram ohne weiteres in die allgemeine MK-Reihe ein, obgleich die Gitterkonstante etwas kleiner ausfällt, als es ein synthetischer MK derselben Zusammensetzung nach den angewandten Glühtemperaturen aufweisen würde. Im Gegensatz dazu befinden sich die Strukturelemente des Allemontits von Allemont nicht im Gleichgewichte. Das Zustandekommen einer derartigen zweiphasigen Legierung ist mit dem Zustandsdiagramm nicht in Einklang zu bringen. Es mußten bei seiner Entstehung unbekannte Umstände, z. B. andere Druckverhältnisse mitgewirkt haben. Bei 400° und 300° Glühtemperatur macht sich wiederum die β -Phase bemerkbar. Auffallend ist noch die Übereinstimmung der Abmessungen des Sb-reicheren Mischkristalls des Allemontits von Allemont mit dem Mischkristall von Przibram.

Das As-Sb-System befolgt also die allgemeine Regel, daß lückenlose MK-Reihen mit einem Minimum auf der Erstarrungskurve, Umwandlungen in der festen Phase erfahren. Nimmt man die Atomradien der drei rhomboedrischen Halbmetalle, also des As, Sb und Bi in Betracht ($r_{\text{As}} = 1,25$, $r_{\text{Sb}} = 1,44$ und $r_{\text{Bi}} = 1,55$), so ist auch ihre Differenz zwischen As und Sb größer als zwischen Sb und Bi, welche wie bekannt eine einfache lückenlose MK-Reihe bilden, wie dies röntgenographische Untersuchungen²⁾ einwandfrei festgestellt haben. Hingegen können wir von den As-Bi-Legierungen, welche bis jetzt nur thermoanalytisch untersucht worden sind³⁾, feststellen, daß die beiden Komponenten nur eine sehr geringe gegenseitige Löslichkeit aufweisen. Eine Pulveraufnahme einer etwa 20 Gew.-% As enthaltenden Legierung erwies sich nach 100 stündiger

¹⁾ W. HEIKE u. A. LEROUX, Z. anorg. Chem. **92** (1915), 119.

²⁾ W. F. EHRET u. M. B. ABRAMSON, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934), 385.

³⁾ W. HEIKE, Int. Z. Metallographie **6** (1914), 209.

Temperung bei 220° als zweiphasig (Bi- und As-Gitter), wobei die Bi-Phase etwa $0,01 \text{ \AA}$ gegenüber reinem Bi verkleinert war. In diesem Falle ist auch der Atomradienunterschied am größten.

Zusammenfassung

Es wurden 20 Proben vakuumgeschmolzener As-Sb-Legierungen nach verschiedenen Wärmebehandlungen röntgenographisch durch Pulver- und Rückstrahlaufnahmen untersucht. Auf diese Weise wurden auch zwei Proben von Allemontiten (Allemont und Przibram) behandelt und ihre Struktur ermittelt.

Es ergab sich, daß das zur Zeit bekannte Zustandsdiagramm der As-Sb-Legierungen unzureichend ist, um die beobachteten Vorgänge zu erklären. Die Existenz einer lückenlosen MK-Reihe bei höheren Temperaturen konnte zwar bestätigt werden, doch weist der Verlauf der Gitterkonstanten des Sb-reichen Mischkristalls von etwa 20/25 Atom-% As an Änderungen in der Abhängigkeit von der Wärmebehandlung auf, die nur durch Entmischungs- bzw. Umwandlungsvorgänge zu deuten sind. An mehreren Proben verschiedener Zusammensetzung (25,0—46,3 Atom-% As) konnte eine Umwandlung des Mischkristalls in eine neue Phase (β) beobachtet werden. Diese β -Phase kristallisiert regulär im flächenzentrierten Translationsgitter. Aus dem Verhalten der Legierungen muß auf einen weiteren Existenzbereich dieser Phase geschlossen werden. Die Umwandlungstemperatur darf zwischen 400 — 550° liegen.

Von den Allemontiten zeigt die Probe von Przibram (53,3 Atom-% As) eine homogene Mischkristallstruktur, die sich in die allgemeine MK-Reihe eingliedert. Dagegen weist die Probe von Allemont (71,4 Atom-% As) eine zweiphasige MK-Struktur auf, die sich in dem untersuchten Temperaturintervall (550 — 300°) nicht im Gleichgewichte befindet, sondern durch Diffusion ihre Konzentration zum Ausgleich bringt, wobei wieder ein homogener Mischkristall entsteht.

Dem Vorstand des „Fundusz Kultury Narodowej“ sprechen wir für die Bereitstellung der Mittel zur Anschaffung der Röntgenanlage unseren besten Dank aus.

Lwów (Lemberg), Institut für anorganische Chemie, Technische Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Mai 1938.

Röntgenuntersuchung von Kobalt-Wolframlegierungen

Von ARNE MAGNELI und A. WESTGREN

Durch die moderne Entwicklung der sogenannten Hartmetalltechnik, in der bekanntlich die Kombinationen von Co mit Fe, W und C eine große Rolle spielen und wegen der Anwendung der Co-W-Legierungen als Material für Ziehscheiben in der Glühfadenindustrie, ist während der letzten Jahre dem Co-W-System viel Interesse entgegengebracht worden.

W. KÖSTER und W. TONN¹⁾ sowie W. P. SYKES²⁾ haben das auf Grund einer orientierenden Untersuchung von K. KREITZ³⁾ entworfene Zustandsschaubild von Co-W geprüft und zu verbessern versucht. Diese Forscher sind alle darin einig, daß im System eine Phase mit der einfachen Formel CoW auftritt. SYKES allein hat aber dazu noch eine kobaltreichere intermediäre Phase gefunden, die er mit Co_7W_2 bezeichnet.

Die Co-W-Legierungen sind bereits Gegenstand röntgenographischer Untersuchungen gewesen. C. AGTE, K. BECKER und Frhr. v. GÖHLER⁴⁾ haben auf Grund von Pulverphotogrammen den Schluß gezogen, daß eine intermediäre Kristallart im System auftritt, die nicht regulär kristallisiert und die wahrscheinlich zwischen 37 und 48—50 Atomprozent W homogen sein soll. Ganz neuerdings hat SYKES⁵⁾ auf röntgenographischem Wege den Befund von KÖSTER und TONN⁶⁾ bestätigt, daß die Phase, die als CoW aufgefaßt worden ist mit dem im Fe-W-System vorkommenden, sogenannten Fe_3W_2 isomorph ist.

Um die Struktur der Co-W-Phasen wenn möglich zu bestimmen, haben wir eine Anzahl Legierungen von diesen beiden Metallen hergestellt und davon Pulverphotogramme aufgenommen.

¹⁾ W. KÖSTER u. W. TONN, Z. Metallkunde **24** (1932), 296.

²⁾ W. P. SYKES, Trans. Amer. Soc. Steel Treat. **21** (1933), 385.

³⁾ K. KREITZ, Metall u. Erz **19** (1922), 137.

⁴⁾ C. AGTE, K. BECKER u. Frhr. v. GÖHLER, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **11** (1932), 447.

⁵⁾ W. P. SYKES, Trans. Amer. Soc. Metals **25** (1937), 953.

⁶⁾ W. KÖSTER u. W. TONN, Arch. Eisenhüttenwes. **5** (1931—32) 431.

Das Zusammenschmelzen geschah in einem Kohlerohr-Vakuumofen, wobei Al_2O_3 -Tiegel benutzt wurden. Wegen des großen Unterschieds der Dichte der beiden Komponenten mußten die kobaltreicheren Legierungen mehrmals umgeschmolzen werden, um homogene Präparate zu erhalten, und die wolframreicheren wurden nach dem von SYKES benutzten Verfahren ein oder zwei Tage bei dem Schmelzpunkte des Kobalts gehalten, um homogen zusammenzusintern. Es wurden insgesamt 6 Legierungen hergestellt. Als Ausgangsstoffe wurden ein von KAHLBAUM bezogenes Kobalt und ein zur Glühfadenherstellung benutztes, reines Wolframpulver verwendet.

Die Ergebnisse der Röntgenanalyse können folgendermaßen kurz zusammengefaßt werden: In den bei $800-1000^\circ$ geglühten Legierungen wurden insgesamt vier Phasen gefunden, und zwar nebst $\beta\text{-Co}$ und W die von SYKES nachgewiesenen beiden intermediären Kristallarten. Wie unten gezeigt werden wird, sollen diese aber nicht mit Co_7W_2 und CoW bezeichnet werden, sondern bestehen aus Co_3W und Co_7W_6 . In den bei höheren Temperaturen abgeschreckten Legierungen war Co_3W nicht vorhanden. Das stimmt mit dem Befund von SYKES, daß diese Phase sich nicht aus der Schmelze abscheidet, sondern sich erst bei etwa 1100° durch eine peritektoidische Reaktion bildet, überein.

Aus den Photogrammen der von hohen Temperaturen schnell abgekühlten, kobaltreichen Legierungen kann geschlossen werden, daß in denselben andere als die oben erwähnten Phasen vorkommen. Da wir bisher davon nur etwas unscharfe und verhältnismäßig schwache Interferenzen bekommen haben, ist es uns leider noch nicht geglückt zu entscheiden, welchen Phasen diese Interferenzreihen entsprechen. Bis auf weiteres müssen wir uns damit begnügen anzugeben, daß das Co-W-System im fraglichen Gebiet verwickelter zu sein scheint als bisher angenommen worden ist.

Eine während einer Woche bei 1000° geglühte und dann schnell abgekühlte Legierung mit 9 Atom-% W erwies sich als eine Mischung von $\beta\text{-Co}$ und Co_3W . Die Würfelkante der $\beta\text{-Co}$ -Phase wurde zu $3,560 \text{ \AA}$ festgestellt, was die des reinen $\beta\text{-Kobalts}$ ($3,534 \text{ \AA}$) nur ganz wenig übertrifft. Die Löslichkeit von W in Co bei der erwähnten Temperatur kann somit nur zu etwa 7 Atom-% geschätzt werden. Eine Legierung mit 75 Atom-% W, die derselben Wärmebehandlung unterzogen war, ergab Pulverphotogramme mit den Interferenzen von Co_7W_6 und W. Die Würfelkante der letzteren

Phase stellte sich als 3,156 Å heraus, was genau mit der des reinen Wolframs übereinstimmt. Die Löslichkeit von Co in W ist also bei 750° äußerst gering.

Die Phase Co_3W

In geglühten Legierungen mit 9 und 22 Atom-% W konnte die Phase Co_3W in Mischung mit $\beta\text{-Co}$ nachgewiesen werden. Sie kommt auch in einer bei 750° wärmebehandelten Legierung mit 33 Atom-% W vor, ist aber darin mit Co_7W_6 vermischt. 22 Atom-% W entspricht der von SYKES für diese Phase vorgeschlagenen Formel Co_7W_2 . Die Tatsache, daß die Legierung mit diesem Wolframgehalt noch etwas $\beta\text{-Co}$ enthält, beweist, daß die intermediäre Kristallart etwas mehr Wolfram enthält als der Formel Co_7W_2 entspricht.

Eine Verschiebung der Interferenzlinien bei dem Überschreiten des Homogenitätsgebiets ist nicht zu bemerken. Dieses Intervall muß somit sehr eng sein. Die Pulverphotogramme haben sich hexagonal indizieren lassen, die Gitterdimensionen sind zu $a = 5,120$, $c = 4,120$ Å bestimmt worden. Die Atomanordnung ist dieselbe wie die von Mg_3Cd , MgCd_3 und Ni_3Sn , d. h. es liegt hier ganz einfach eine Überstruktur der hexagonal dichtesten Kugelpackung vor. Die Formel der Phase muß demgemäß Co_3W sein. Der Kristallbau läßt sich folgendermaßen beschreiben:

Raumgruppe $D_{6h}^4 - C_{6h}/mmc$
 2 W in 2 (d),
 6 Co in 6 (h); $2\pi x = 56^\circ$.

Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich, stimmen die unter Voraussetzung dieser Atomanordnung berechneten Intensitäten mit den beobachteten völlig überein.

Tabelle 1
 Pulverphotogramme von Co_3W . Cr-K-Strahlung

hkl	$\sin^2 \Theta$		I		hkl	$\sin^2 \Theta$		I	
	beob.	ber.	beob.	ber.		beob.	ber.	beob.	ber.
101	0,1456	0,1435	st	41	300	0,5996	0,5985	s	3,6
110	0,2022	0,1995	m	16	301	0,6773	0,6755	ss	1,4
200	0,2666	0,2660	st	21	103	0,7607	0,7595	m	7,4
002	0,3087	0,3080	st	22	212	0,7717	0,7735	m	9,2
201	0,3443	0,3430	sst	82	220	0,7965	0,7980	st	33
102	0,3754	0,3745	s	1,9	310	0,8635	0,8645	ss	1,9
210	0,4670	0,4655	s	1,6	302	0,9050	0,9065	s	9,6
112	0,5089	0,5075	m	6,1	311	0,9402	0,9415	s	16
211	0,5437	0,5425	m	9,0	203	0,9582	0,9590	sst	103
202	0,5750	0,5740	st	15					

ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittelstark, st = stark, sst = sehr stark.

Wenn die W- und Co-Atome einfach die Punkte einer undeformierten Struktur vom Typ der hexagonal dichtesten Kugelpackung besetzten, sollte der Parameter $2\pi x$ der Punktlage 6(h) 60° betragen. Daß ein etwas niedrigerer Wert dafür gefunden wurde, hängt damit zusammen, daß die verhältnismäßig großen W-Atome die umgebenden Co-Atome ein wenig aus ihrer der einfachen Kugelpackung entsprechenden Lage verdrängen.

Die Phase Co_7W_6

Wie schon SYKES gefunden hat, stimmen die Pulverphotogramme der wolframreichen intermediären Phase mit denen des sogenannten Fe_3W_2 überein. H. ARNFELT und A. WESTGREN¹⁾ haben gezeigt, daß diese Fe-W-Phase rhomboedrisch kristallisiert und 13 Atome im Elementarrhomboeder hat. Ihre Formel kann somit nicht Fe_3W_2 sondern muß Fe_7W_6 sein. Die Elementardimensionen dieser Fe-W-Phase sind, wenn das Gitter als hexagonal beschrieben wird, $a = 4,741$, $c = 25,63$ Å an der eisenreichen Grenze des Homogenitätsgebiets und $a = 4,746$, $c = 25,78$ Å, in einer Legierung mit Wolfram im Überschuß. Die entsprechenden Größen der Co-W-Phase sind $a = 4,723$, $c = 25,48$ Å und $a = 4,751$, $c = 25,67$ Å. Wenn man berücksichtigt, daß die Co-Atome ein wenig kleiner als die Fe-Atome sind, kann daraus geschlossen werden, daß die Homogenitätsgebiete der beiden Phasen etwa dieselben sind. Die rhomboedrische Elementarzelle von Co_7W_6 ist durch die Daten $a = 8,92$ Å, $\alpha = 30^\circ 42'$ und $a = 8,99$ Å, $\alpha = 30^\circ 40'$ definiert.

Die Struktur ist die folgende:

Raumgruppe $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$

1 Co in 1(a);

6 Co in 6(h); $x_1 = 0,09$, $z_1 = 0,59$;

2 W in 2(c); $x_2 = 1/6$;

2 W in 2(c); $x_3 = 0,346$;

2 W in 2(c); $x_4 = 0,448$.

Die Fe- und Co-Atome unterscheiden sich so wenig bezüglich ihres Streuvermögens, daß die für die Phase Fe_7W_6 berechneten Intensitätswerte auch zur Prüfung der Struktur von Co_7W_6 anwendbar sein können. In der Tabelle 2 werden sie mit den in den Photogrammen von Co_7W_6 beobachteten Intensitäten verglichen. Die Übereinstimmung ist, wie ersichtlich, gut.

¹⁾ H. ARNFELT u. A. WESTGREN, Jernkontorets Ann. 119 (1935), 185; A. WESTGREN, Anniv. Vol, Science Rep. of the Tōhoku Imp. Univ. Ser. I, dedic. to Prof. K. HONDA (1936), 952.

Tabelle 2
Pulverphotogramme von Co_7W_6 . Cr-K-Strahlung

hkl	$\sin^2 \Theta$		I		hkl	$\sin^2 \Theta$		I	
	beob.	ber.	beob.	ber.		beob.	ber.	beob.	ber.
3 3 3	0,1606	0,1602	ss	0,5	1 4 2		0,6367	—	0,1
2 3 2		0,1741	—	0,3	6 6 6	0,6419	0,6408	ss	0,6
2 3 3	0,2035	0,2035	s	4,5	3 5 5		0,6430	—	0,1
1 1 0	0,2311	0,2313	sst	62	5 6 6		0,6493	—	0,4
3 4 3	0,2752	0,2751	st	17	4 1 3	0,6662	0,6661	ss	1,6
4 4 4	0,2850	0,2848	s	9	4 6 5	0,6787	0,6768	ss	1,5
3 1 2	0,3024	0,3025	st	17	1 2 1	0,6954	0,6939	m	5
1 1 1	0,3102	0,3104	m	7	4 6 4		0,6964	—	0,02
0 2 0	0,3167	0,3163	m	0,7	0 3 0		0,7117	—	0,2
3 4 4		0,3167		11	1 2 2				
0 2 2	0,3403	0,3400	s	4,0	2 5 3	0,7403	0,7377	m	8
1 3 1	0,3585	0,3579	s	4,3	0 3 3	0,7657	0,7651	m	5
2 4 3	0,3921	0,3915	s	2,9	1 4 1				
1 3 3	0,4064	0,4054	ss	1,7	2 5 4	0,7806	0,7793	s	5
4 5 4		0,4117	—	0,06					
2 4 2	0,4360	0,4348	s	2,3	6 7 6		0,7919	—	1,0
5 5 5		0,4455	—	0,006	4 6 6	0,8166	0,8140	ss	1,7
4 5 5		0,4651	—	0,03	1 4 4	0,8549	0,8541	ss	0,7
2 4 4	0,5071	0,5064	s	2,3	2 5 2				
5 3 4	0,5175	0,5161	s	1,3	6 7 7		0,8691	s	2,1
2 1 0	0,5433	0,5411	ss	0,6	5 7 6	0,8729	0,8721	m	1,1
1 2 1	0,5493	0,5476	ss	0,004	7 7 7		0,8732		7,4
3 5 3		0,5480		0,7	6 3 4		0,8743	—	0,05
3 0 1		0,5713	—	0,6	5 7 5		0,8806	—	1,3
5 6 5		0,5827	—	0,2	2 2 0	0,9247	0,9252	st	19
3 0 2		0,5892	—	0,2	6 3 5		0,9277	—	0,3

Zusammenfassung

In Co-W-Legierungen treten die Phasen Co_3W und Co_7W_6 auf. Co_3W ist hexagonal mit den Gitterdimensionen $a = 5,120$, $c = 4,120 \text{ \AA}$ und hat dieselbe Atomanordnung wie Mg_3Cd , d. h. es liegt hier eine Überstruktur der hexagonal dichtesten Kugelpackung vor.

Co_7W_6 ist rhomboedrisch mit den Gitterdimensionen $a = 8,92 \text{ \AA}$, $\alpha = 30^\circ 42'$ und $a = 8,99 \text{ \AA}$, $\alpha = 30^\circ 40'$, je nachdem die Phase bei 750° mit Co oder W gesättigt ist. Die Atomanordnung von Co_7W_6 ist dieselbe wie die von Fe_7W_6 und Fe_7Mo_6 .

Stockholm, Institut für allg. und anorg. Chemie der Universität, Metallographisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Mai 1938.

Das Atomgewicht des Europiums Analyse des Europiumdichlorids

Von W. KAPFENBERGER

Das Europium gehört zu jenen Elementen, deren international gültige Atomgewichte einer Revision bedürfen. Der derzeitige Tabellenwert, $\text{Eu} = 152,0$, basiert auf den aus dem Anfange dieses Jahrhunderts stammenden Bestimmungen von URBAIN und LACOMBE¹⁾ (151,96) und jenen von JANTSCH²⁾ (152,03). Diese Autoren benutzten für die Ausführung ihrer Bestimmungen, für welche in beiden Fällen die gleiche von URBAIN gewonnene Materialprobe diente, die längst als unzuverlässig erkannte Sulfatmethode. Diese beruht auf der thermischen Umwandlung des Erdsulfats, das entweder als definiertes Hydrat, oder als Anhydrid zur Einwaage kommen soll, in das Oxyd. Wenn diese Methode, die früher allgemein zur Bestimmung der Atomgewichte der seltenen Erden Verwendung fand, vielleicht in einzelnen Fällen Resultate ergab, die später durch zuverlässigere Bestimmungen als richtig bestätigt wurden, so war diese Übereinstimmung wohl nur der zufälligen gegenseitigen Kompensation von Versuchsfehlern, die der Methode anhaften, zu verdanken.

Eine nach moderner Methodik von MEYERS und HOPKINS³⁾ ausgeführte Bestimmung ergab aus dem Verhältnis $\text{EuCl}_3 : 3\text{Ag}$ den bedeutend höheren Wert 152,30. Die Autoren haben leider übersehen, daß das Europiumtrichlorid bei seiner Schmelztemperatur und auch schon einige Hundert Grad darunter, in recht erheblichem Maße eine Dissoziation unter Abgabe von Chlor erleidet. Das von ihnen analysierte geschmolzene Trichlorid enthielt demnach zweifellos beachtliche Mengen Dichlorid, und der ermittelte Atomgewichtswert mußte deshalb stets zu hoch ausfallen. Die Berechtigung zu dieser ablehnenden Kritik der Untersuchung von MEYERS und HOPKINS ergibt sich aus der jüngsten von BAXTER und TUEMMLER⁴⁾ ausgeführten Revision des

¹⁾ G. URBAIN u. H. LACOMBE, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **138** (1904), 627.

²⁾ G. JANTSCH, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **146** (1908), 473.

³⁾ E. L. MEYERS u. B. S. HOPKINS, J. Amer. chem. Soc. **57** (1934), 241.

⁴⁾ G. P. BAXTER u. F. D. TUEMMLER, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937), 1133; **60** (1938), 602.

Atomgewichtes des Europiums. Die Angaben dieser Autoren über die Instabilität des Trichlorids konnte ich im Laufe der im folgenden beschriebenen Untersuchung voll bestätigen. Wird das kristallwasserhaltige Trichlorid in üblicher Weise durch vorsichtiges Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom entwässert, und schließlich bis auf 460° erhitzt, so läßt sich niemals Gewichtskonstanz erreichen, gleichviel ob schließlich das Salz längere Zeit im Chlorwasserstoff oder reinem Chlor erhitzt wird.

BAXTER und TUEMMLER benutzten zu ihrer Untersuchung ein von MCCOY gereinigtes Europiummaterial, das nach optisch spektroskopischem Befund keine fremde Erde, außer Neodym, enthielt, und dieses auch nur zu höchstens $0,001\%$. Eine röntgenspektroskopische Prüfung des Präparates wurde leider nicht ausgeführt. Die Autoren zeigen, daß sich das Dichlorid im Gegensatz zum Trichlorid sehr gut zur genauen Messung mit Silber eignet, und finden als Mittel von acht derartigen Bestimmungen für das gesuchte Atomgewicht den Wert $\text{Eu} = 151,96$.

ASTON bestimmte aus dem Massenspektrum für Europium das Isotopenverhältnis $^{151}\text{Eu} = 50,6\%$ und $^{153}\text{Eu} = 49,4\%$. Daraus berechnet sich mit dem Packungsanteil -4×10^{-4} und dem Umrechnungsfaktor 1,00027 das chemische Atomgewicht $\text{Eu} = 151,89$.

Da ich gelegentlich einer am Physikalischen Institut in Dresden ausgeführten Untersuchung über die elektrochemische Gewinnung von Europium größere Mengen eines sehr reinen Europiummaterials hergestellt hatte, war mir die Möglichkeit gegeben, eine Revision seines Atomgewichtes nach der im Münchener Laboratorium gepflegten und dort von mir auch seinerzeit unter Leitung von Prof. O. HÖNIGSCHMID erlernten Methodik der Chloridanalyse auszuführen.

Reinigung der Reagenzien

Die zur Ausführung dieser Untersuchung verwendeten Reagenzien wurden nach den im hiesigen Laboratorium üblichen und von O. HÖNIGSCHMID und Mitarbeitern schon öfter beschriebenen, als zuverlässig erkannten Methoden gereinigt. Es mögen deshalb kurze Hinweise auf das jeweilige Prinzip der befolgten Arbeitsweise genügen.

Wasser, Salz- und Salpetersäure wurden durch wiederholte Destillation unter Verwendung unangreifbarer Kühler aus Zinn bzw. Quarz gereinigt. Die absolute Halogenfreiheit des Wassers und der Salpetersäure wurde nephelometrisch festgestellt.

Oxalsäure wurde mehreremal aus Salzsäure und dann aus reinem Wasser umkristallisiert. Sie verbrannte ohne jeden Rückstand.

Ammoniak wurde mittels Platinkühlers destilliert und in reinem Wasser in einem Platintopf kondensiert.

Das Silber wurde gereinigt durch mehrmalige Kristallisation des Nitrats, das aus wäßriger Lösung durch konzentrierte Salpetersäure gefällt wurde. Das Nitrat wurde mit Ammonformiat reduziert, das erhaltene Metall auf einer Kalkunterlage geschmolzen und die erschmolzenen großen Reguli einer elektrolytischen Umfällung unterworfen. Das kathodisch in kristalliner Form abgeschiedene Silber wurde auf Kalkschiffchen im Wasserstoff zu Reguli verschiedener Größe geschmolzen, diese mit verdünnter Salpetersäure geätzt, gewaschen und im Wasserstoff auf dunkle Rotglut erhitzt.

Alle zur Verwendung gelangten Gase wurden sorgfältig gereinigt und getrocknet.

Die Luft wurde mit Permanganatlösung gewaschen und nacheinander mit konzentrierter Schwefelsäure, geschmolzenem Ätzkali und resublimiertem Phosphorpentoxyd getrocknet.

Der Stickstoff wurde einer Stahlflasche entnommen. Er war eigens für unser Laboratorium von der Lindes Eismaschinen A.-G. in dankenswerter Weise tunlichst von Sauerstoff befreit worden, so daß er nach den Laboratoriumsanalysen des genannten Werkes nicht mehr 0,01% O_2 enthielt. Er wurde zunächst durch ein auf 400° geheiztes Hartglasrohr mit langen Kupfernetzspiralen geleitet, die selbst nach mehrtägigem Gebrauch in nur ganz geringfügigem Grade oxydiert waren. Getrocknet wurde er dann mit Ätzkali und Phosphorpentoxyd.

Der Wasserstoff wurde gleichfalls einer Stahlflasche entnommen und in gleicher Weise wie der Stickstoff getrocknet.

Der Chlorwasserstoff wurde durch Auftropfen von konzentrierter Schwefelsäure auf sublimiertem Salmiak in Stücken entwickelt und mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

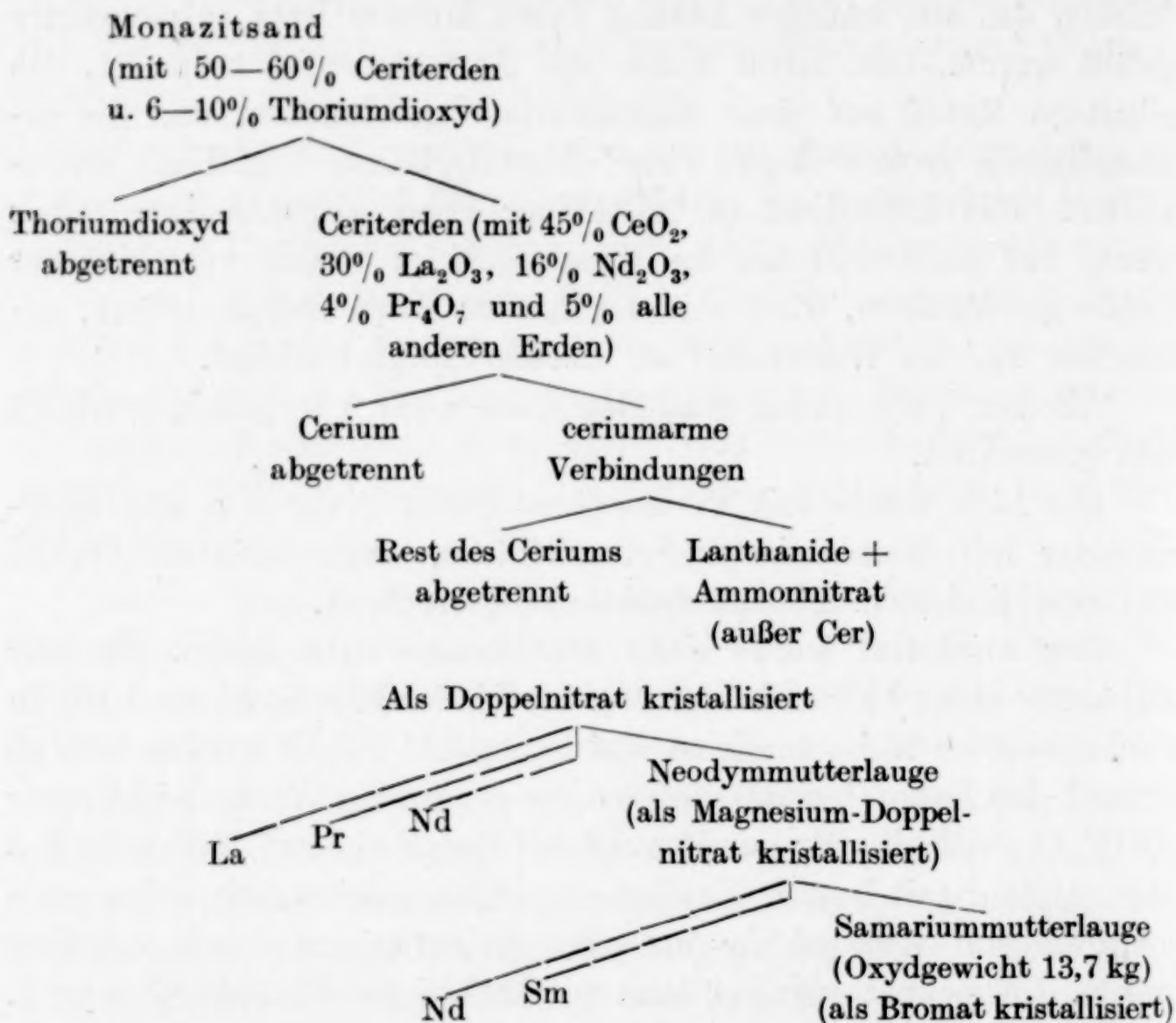
Gewinnung des Ausgangsmaterials

Dem Physikalischen Institut Dresden war vor einiger Zeit in dankenswerter Weise von der Auergesellschaft eine Reihe von Erdfraktionen, die einer Samariummutterlauge entstammten, zur Verfügung gestellt worden. Aus diesen wurde das Europium elektrolytisch als $EuSO_4$ abgeschieden.

Diese Samariummutterlauge war von der Auergesellschaft bei der Aufarbeitung von Monazitsand erhalten worden, nachdem Thorium,

Lanthan, Cerium, Praseodym, Neodym und ein Teil des Samariums nach den üblichen Fraktionierungsmethoden abgetrennt worden waren.

Den „Gang der Fraktionierung in die einzelnen Gruppen der seltenen Erden“ gibt folgende Übersicht (Mitteilung der Auer-gesellschaft an das Physikalische Institut):



Von dem Oxyd der Samariummutterlauge wurden von der Auer-gesellschaft nahezu 6 kg abgegeben. Da auch die Samariummutter-lauge durch Bromatkristallisation in größere (bis zu 1 kg Oxyd) und kleinere Fraktionen bereits auseinander getrennt war, wechselte der Gehalt an Eu von Fraktion zu Fraktion. Es enthielten, als Oxyd gerechnet, die 6 kg nach Röntgenanalysen, viel Samarium und Gado-linium, beide in wechselnden Mengen, Spuren von Terbium und schließlich Europium in einer mittleren Konzentration von etwa 1%. Die Angabe von etwa 3% mittleren Gehalts an Europium in meiner früheren Mitteilung¹⁾ bezog sich auf die erste große Fraktion von 1 kg, wie hier nachträglich berichtet werden soll; die nachfolgenden gado-liniumreichen Fraktionen hatten einen viel geringeren Gehalt an Eu.

¹⁾ W. KAPPENBERGER, Z. analyt. Chem. 105 (1936), 199.

Es wurde nun in 55 Elektrolysen aus 6 kg Samariummutterlaugen das gesamte Rohmaterial an EuSO_4 gewonnen (Rohelektrolysen), wie in der bereits zitierten Arbeit von W. KAPFENBERGER angegeben ist. Mit einer Portion der gesammelten Niederschläge von EuSO_4 , wie sie aus den Rohelektrolysen hervorgegangen waren und die einen wechselnden Gehalt von 30—50% an Europium enthielten, wurden, anschließend an die Rohelektrolysen, 5 weitere Elektrolysen (Feinelektrolysen) ausgeführt. Nach jeweils 5 Feinelektrolysen zeigte das zuletzt resultierende EuSO_4 in seinem Röntgenspektrum keine sichtbare fremde Linie mehr. Mit dem ganzen Material der 55 Rohelektrolysen wurden 31 Feinelektrolysen durchgeführt. Es muß erwähnt werden, daß bei den Feinelektrolysen unter anderen Konzentrationsverhältnissen und anderer kathodischer Stromdichte (D_k) gearbeitet wurde, da ja eine Rohelektrolyse die möglichst vollständige Entfernung von Europium als EuSO_4 aus dem Ausgangsmaterial zum Ziele hatte, wobei es nicht zu verhindern war, daß die Nachbarerden Samarium und Gadolinium als 3wertige Sulfate etwas mitgerissen wurden, während es bei den Feinelektrolysen darauf ankam, eine elektrolytische Reinigung herbeizuführen (vgl. unten Tabelle dazu).

Um ein besonders reines Europium für die Atomgewichtsbestimmung zu erhalten, wurden mit dem gesamten Europium der Feinelektrolysen zwei weitere elektrolytische Fällungen vorgenommen (Hyperfeinelektrolysen).

Die bei der zweiten Hyperfeinelektrolyse anfallende Elektrolytlauge, welche nach Entfernung des abgeschiedenen Europiumsulfats außer dem noch in Lösung verbliebenen Rest des letzteren auch die Nachbarlemente Samarium und Gadolinium enthalten sollte, falls solche noch vorhanden, wurde röntgenspektroskopisch untersucht. Die Prüfung ergab nur eine zweifelhafte Andeutung für Samarium, hingegen keine Spur einer Linie des Gadoliniums.

Auch bei den gesamten 8 Hyperfeinelektrolysen wurden die Konzentrationsverhältnisse des Elektrolyten und die Stromdichte nochmals merklich geändert, um auch hier eine möglichst auswählende Fällung zu erreichen.

Tabelle der Elektrolytkonzentration, der Stromdichte und der Zeit, wie sie im Laufe der Reinigung geändert wurden (vgl. S. 278).

Eine Probe des so gereinigten Eu_2O_3 wurde an Frau IDA NODDACK gesandt, die sich zu einer quantitativen Untersuchung bereit erklärte,

	Chloridlösung (in Oxyd- konzentration)	Konzentrierte Schwefelsäure	D_k (Amp.)/cm ²	Dauer in Stunden
Rohelektrolysen (wie sie zuletzt durchgeführt wurden)	20 g/100 cm ³ Lösung	1 cm ³ /100 cm ³ Lösung	0,01	48—72
Feinelektrolyse I	5 g/100 cm ³	2 cm ³ /100 cm ³	0,01	48
Feinelektrolyse II—V	1 g/100 cm ³ bis 0,7 g/100 cm ³	3 cm ³ /100 cm ³	0,003	48
Hyperfeinelektro- lyse I und II	I. 0,7 g/100 cm ³ II. 0,5 g/100 cm ³	4 cm ³ /100 cm ³	0,001	24

wofür ihr an dieser Stelle bestens gedankt sei. Sie gibt über die Reinheit des Europiumpräparates nach einer Mitteilung folgendes Urteil ab:

„Ihr Eu-Präparat ist recht rein. Von allen Erden La-Cp und Y sind nur Spuren von Sm und Gd in ihm nachweisbar, und zwar etwa 0,03—0,04 % Gd und etwa 0,02—0,03 % Sm. Genauer lassen sich die Angaben bei dem geringen Gehalt nicht machen, da ein Photometrieren der Linien nicht mehr möglich ist. Sc ist nicht nachweisbar, doch beträgt hierfür die Nachweisgrenze etwa 0,5 %.“

Durch die 8 aufeinanderfolgenden elektrolytischen Fällungen und die jeder Elektrolyse vorangehenden Oxalatfällungen, von welchen im ganzen auch 8 ausgeführt wurden, mußte das Europiummaterial nicht nur von fremden Nachbarerden, sondern auch von möglichen Beimengungen anderer Elemente, wie Eisen, Calcium und Magnesium, vollständig befreit worden sein.

Das nach der letzten Elektrolyse erhaltene Europiumoxyd wurde in destillierter, etwa 20%iger Salzsäure gelöst, die Lösung durch einen Platingoochtiiegel filtriert und mit reinster Oxalsäure gefällt. Das Oxalat wurde im Platintiegel verglüht und das so erhaltene Oxyd diente dann als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Trichlorids.

Darstellung des Europiumtrichlorids

Das Europiumoxyd wurde in konstant siedender Salzsäure gelöst, die Lösung durch einen Platingoochtiiegel filtriert und im Platintopf durch Abdampfen stark konzentriert, wobei alle Vorsorge getroffen war, um Staub von der Lösung fernzuhalten. Diese wurde nun unter gleichzeitiger Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt, der mittels eines Platintrichters zugeleitet wurde, dessen Öffnung sich

nahe über der Oberfläche der Lösung befand, ohne diese zu berühren. Das Trichlorid scheidet sich dabei fast vollständig ab, so daß nur ein ganz geringer Anteil in der konzentrierten salzsauren Mutterlauge verbleibt. Die Kristalle wurden in Platintrichtern durch Zentrifugieren von der Mutterlauge möglichst vollständig getrennt und dann im Vakuum über geschmolzenem Ätzkali weitgehend vorgetrocknet.

Nach 5 Versuchen war das Material aufgebraucht und mußte aus den Analysenlaugen zurückgewonnen werden. Zu diesem Zwecke wurde zunächst das vorhandene Silberion mittels Bromwasserstoff entfernt, dann mit Ammoniak das Europium als Hydroxyd gefällt, letzteres in Salzsäure gelöst, mit Oxalsäure als Oxalat ausgefällt und dieses zu Oxyd verglüht. Die Oxalatfällung wurde noch ein zweites Mal wiederholt. Dieses Oxyd diente dann wieder zur Gewinnung des Trichlorids.

Zur Zeit meiner Untersuchung war mir nur die vorläufige Mitteilung von BAXTER und TUEMMLER bekannt, welche wohl die wichtige Angabe enthält, daß das Europiumtrichlorid bei hoher Temperatur selbst in einer Chloratmosphäre Zersetzung erleidet, ohne jedoch diesbezügliche quantitative Belege zu bringen, die einer ausführlichen Mitteilung vorbehalten blieben. Demgegenüber haben MEYER und HOPKINS eine Atomgewichtsbestimmung des Europiums durch die Analyse des Trichlorids ausgeführt, ohne scheinbar irgendwelchen Schwierigkeiten bei der Gewinnung ihres Analysenmaterials zu begegnen.

Angesichts dieser einander widersprechenden Angaben hielt ich es für wünschenswert, diese wichtige Frage durch einige quantitative Vorversuche zu klären. Ich versuchte deshalb zunächst, das kristallisierte Trichlorid in üblicher Weise durch vorsichtiges Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom quantitativ zu entwässern. Schon der erste Versuch zeigte eindeutig, daß dieses bei Atomgewichtsbestimmungen anderer seltener Erden so vielfach mit Erfolg angewandte Verfahren hier vollständig versagt. Die sonst bei der nach bewährter Methodik durchgeführten Entwässerung leicht erreichbare Gewichtskonstanz läßt sich im Falle des Europiumtrichlorids nicht erzielen. Zweifellos wird diese Inkonstanz des Gewichtes durch eine teilweise Dissoziation des Trichlorids bedingt, die hier schon bei 460° meßbar wird, während sie bei anderen Erdchloriden, wie YbCl_3 und ErCl_3 , erst bei deren Schmelztemperaturen beobachtet wurde. Ich konnte also den Befund von BAXTER und TUEMMLER bestätigen und ebenso ihre Angabe, daß die Dissoziation des Trichlorids auch durch Erhitzen im Chlorstrom nicht aufgehalten bzw. rückgängig gemacht werden könne. Es mußte

deshalb die Hoffnung aufgegeben werden, daß es gelingen könnte, ein Europiumtrichlorid von stöchiometrischer Zusammensetzung zur Einwaage zu bringen. Hingegen schien die quantitative Reduktion zum Dichlorid keinen Schwierigkeiten zu begegnen.

Die in der folgenden Tabelle wiedergegebenen Wägungsergebnisse bestätigen diese Angaben. Das Salz wurde zunächst in üblicher Weise entwässert und dann nach der ersten Wägung nochmals 1 Stunde bei 460° im Chlorwasserstoff erhitzt, neuerlich gewogen und dann weiter entsprechend den Angaben der Tabelle behandelt. Die Analyse des bei diesem Vorversuch erhaltenen Dichlorids ergab durch Wägung des gefällten Chlorsilbers das Atomgewicht 151,918, in bester Übereinstimmung mit dem bei der vorliegenden Untersuchung erhaltenen Endwert.

Nummer der Wägung	Erhitzungsdauer in Stunden	Temperatur in °C	Gas	Gewicht des Salzes
1	1	460	HCl	1,57191 g EuCl ₃
2	1	460	HCl	1,57228 g EuCl ₃
3	1	460	HCl	1,57266 g EuCl ₃
4	1	460	Cl ₂	1,57316 g EuCl ₃
5	1	460	Cl ₂	1,57268 g EuCl ₃
6	2 ¹ / ₂	500	H ₂	1,38838 g EuCl ₂
7	1	500	H ₂	1,38839 g EuCl ₂

Im folgenden wird die Gewinnung und die Analyse des reinen Europiumdichlorids beschrieben.

Herstellung des Europiumdichlorids

Die Entwässerung und die Reduktion des Trichlorids wurde in dem von RICHARDS und PARKER angegebenen Quarzeinfüllapparat vorgenommen, an welchen mittels eines Dreiweghahns die umfangreichen Trockensysteme für Luft, Stickstoff, Wasserstoff, Chlorwasserstoff bzw. Chlor angeschlossen waren.

Zur Aufnahme des Trichlorids wurde diesmal ein Quarzschiffchen verwendet, da zu befürchten stand, daß ein Platinschiffchen durch die Behandlung mit Wasserstoff bei hoher Temperatur brüchig würde¹⁾. Die Quarzschiffchen entsprachen vollkommen allen Anforderungen, denn ihre Gewichte zeigten im Laufe der Untersuchung nur geringe Schwankungen von wenigen Hundertstelmilligramm.

Das im Exsikkator vorgetrocknete Chlorid wurde vor Staub geschützt innerhalb eines Glaskastens in das gewogene Schiffchen eingefüllt und dieses in das Quarzrohr des Einfüllapparates möglichst

¹⁾ G. JANTSCH, H. RÜPING u. W. KUNZE, Z. anorg. allg. Chem. **161** (1927), 210.

rasch eingeschoben, um ein teilweises Zerfließen des stark hygroskopischen Salzes zu vermeiden. Das Quarzrohr wurde mittels seines Flanschschliffes mit dem zugehörigen Glasteil verbunden, in welchem sich bereits das Wägegias und sein Stopfen befanden. Nunmehr wurde durch den Apparat Stickstoff geleitet, um die Luft zu verdrängen und sobald dies nach etwa 20 Min. erreicht war, wurde dem Stickstoff trockener Chlorwasserstoff beigemischt. Nunmehr wurde die Entwässerung des Salzes durch Erhitzung bis auf 100° eingeleitet. Zur Heizung dienten selbstgefertigte elektrische Röhrenöfen, die geeicht waren und deren Temperatur überdies ständig mittels eines Thermoelementes kontrolliert wurde.

Bei 100° werden 5 von den 6 Molekülen Kristallwasser des Trichlorids langsam abgegeben, ohne daß Gefahr besteht, daß das Salz in seinem Kristallwasser zerfließt, was unbedingt vermieden werden muß, da in diesem Falle, abgesehen von dem bei weiterer Erhitzung eintretenden Schäumen und Verspritzen, eine teilweise Hydrolyse unter Bildung von Oxyd bzw. Oxychlorid kaum vollständig vermieden werden kann. Nach 17stündigem Erhitzen bei 100° hörte die Wasserabgabe vollständig auf. Man kann diese Erhitzungsdauer wesentlich abkürzen, wenn man die Temperatur allmählich zu steigern beginnt, sobald ein großer Teil des hier entweichenden Wassers abgegeben ist, da dann ein Zerfließen des schon wasserarmen Salzes nicht mehr zu befürchten ist.

Sobald die Wasserabgabe bei 100° aufgehört hatte, wurde der Ofen ziemlich rasch auf 230° gebracht, bei welcher Temperatur das letzte Molekül des Kristallwassers abgegeben wird. Nach 4 stündigem Erhitzen auf 230° war die Entwässerung praktisch vollendet und das Salz wurde jetzt noch 3 Stunden auf 300° und 1 Stunde auf 450° erhitzt. Die bei der Analyse der Chloride anderer seltener Erden im hiesigen Laboratorium gesammelten Erfahrungen zeigen, daß diese Temperatur zur vollständigen Entwässerung ausreichend ist. Während der ganzen Erhitzungsdauer wurde dem durch den Apparat geleiteten Chlorwasserstoff auch noch Stickstoff beigemischt, was wesentlich ist, da sonst die Gefahr besteht, daß der entwickelte Wasserdampf dem Chlorwasserstoff entgegen diffundiert und dann vor dem erhitzten Schiffchen im Quarzrohr oder sogar im Wägegias als Salzsäure kondensiert wird.

Das wasserfreie Europiumtrichlorid erscheint bei einer Temperatur von 450° braun gefärbt, nach dem Abkühlen bei Zimmertemperatur jedoch schwach gelb.

Die quantitative Reduktion des Trichlorids zum Dichlorid wurde durch Erhitzen des Salzes im Wasserstoff bewirkt. Bei der Durchführung dieser Operation befolgte ich zunächst die durch meine Vorversuche gegebene Arbeitsweise, indem ich die Reduktion bei einer unterhalb des Schmelzpunktes des Trichlorids (623°) liegenden Temperatur bewirkte. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß durch Wiederholung der Erhitzung und nachfolgende Wägung leicht festgestellt werden kann, wann Gewichtskonstanz und damit offenbar die quantitative Reduktion erreicht ist. Die Vorversuche zeigten, daß diese Gewichtskonstanz nach einer 3stündigen Erhitzungsdauer auf 580° zuverlässig erreicht ist. Nach dieser als „Methode A“ bezeichneten Arbeitsweise wurde das Dichlorid für die Analysen 1, 3 und 4 dargestellt.

Für drei weitere Bestimmungen, und zwar Nr. 2, 5 und 6, wurde das benötigte Dichlorid nach der von BAXTER und TUEMLER gegebenen Arbeitsvorschrift, Methode B, durch langsames Schmelzen des Trichlorids in einem Gemisch von Wasserstoff und Chlorwasserstoff gewonnen. Über das getrocknete Salz wurde ein Gemisch von Wasserstoff und Chlorwasserstoff geleitet und sobald der Apparat mit diesen Gasen gefüllt war, die Temperatur des Heizofens langsam bis zum Schmelzpunkt des Salzes gesteigert, hier kurze Zeit konstant gehalten und dann der Ofen abgezogen. Die Schmelze wurde in dem gleichen Gasgemisch erstarren und abkühlen gelassen. Das erhaltene Dichlorid ist bei Zimmertemperatur rein weiß.

Es empfiehlt sich, die Temperatur während der Reduktion nur langsam zu steigern, denn dann wird bei Erreichung der Schmelztemperatur des Trichlorids [nach JANTSCH 623° ¹⁾] bereits ein großer Teil des letzteren in das Dichlorid umgewandelt sein, das erst bei etwa 850° (genau wurde der Schmelzpunkt nicht bestimmt) schmilzt. Wird hingegen die Temperatur rasch gesteigert, dann schmilzt das Salz, das zum größten Teil noch unverändertes Trichlorid sein wird, wenig über 623° und diese Schmelze wird erst bei weiterem Erhitzen allmählich bernsteingelb, welche Färbung dem geschmolzenen Dichlorid eigen ist. Man sollte es vermeiden, die Chloride der seltenen Erden längere Zeit in Quarzgefäßen im Schmelzfluß zu halten, da sonst letztere sicher angegriffen werden.

Offenbar wurde nach beiden Methoden ein Europiumdichlorid von konstanter und wohl zweifellos stöchiometrischer Zusammen-

¹⁾ G. JANTSCH, H. ALBER u. H. GRUBITSCH, Mh. Chem. 53/54 (1929), 306.

setzung gewonnen, da die Analysen sämtlicher Proben zu Atomgewichtswerten führten, die innerhalb der Versuchsfehler vollkommen übereinstimmen.

In jedem Falle wurde nach Beendigung der Reduktion die Heizung abgestellt und das Salz in dem Gemisch von Wasserstoff und Chlorwasserstoff abkühlen gelassen, bis die Temperatur auf etwa 300° gesunken war. Dann wurden die beiden genannten Gase abgeschaltet und Stickstoff bis zur völligen Erkaltung durchgeleitet und schließlich dieser durch trockene Luft verdrängt. Das im trockenen Luftstrom in sein Wägegias eingeschlossene Dichlorid blieb vor der Wägung mindestens 2 Stunden im Exsikkator neben der Waage stehen.

Analyse des Europiumdichlorids

Die Analyse des Dichlorids erfolgte durch Bestimmung der beiden Verhältnisse $\text{EuCl}_2 : 2 \text{ Ag}$ und $\text{EuCl}_2 : 2 \text{ AgCl}$.

Zur Auflösung des Dichlorids diente ein 3 Liter fassender Erlenmeyerkolben, der mit einem gut eingeschliffenen Stopfen versehen und mit 300 cm^3 Wasser und 10 cm^3 konzentrierter Salpetersäure beschickt war. Das Schiffchen mit dem Chlorid wurde derart in den Kolben eingeführt, daß es bei entsprechender Neigung des letzteren erst dann mit dem Wasser in Berührung kam, wenn der Stopfen bereits zuverlässig dicht aufgesetzt war. Durch die zugefügte Salpetersäure soll einerseits die notwendige Oxydation des Eu(II) -Ions zum Eu(III) -Ion beschleunigt und andererseits die Hydrolyse des Salzes, die zur Abscheidung basischer Salze führen würde, verhindert werden. Unter den befolgten Versuchsbedingungen wurde stets eine vollkommen klare und zunächst gelbgefärbte Lösung erhalten. Diese Färbung verblaßte allmählich und nach 2—3 Stunden war die Lösung völlig farblos geworden. Der Eintritt vollständiger Entfärbung war offenbar das Zeichen für den quantitativen Ablauf der Oxydation. Nach 4—5stündigem Stehen des verschlossenen Kolbens wurde das Schiffchen herausgehoben, gewaschen und die Lösung auf 1 Liter verdünnt.

In dieser Lösung wurde die Fällung des Chlorions mit der auf Grund des Resultates der orientierenden Analysen berechneten äquivalenten und genau ausgewogenen Menge Silber bewirkt.

Die weitere Bestimmung der beiden gesuchten Verhältnisse erfolgte nach der üblichen Methodik mit Hilfe des Nephelometers. Die Lösungen wurden vor der Entnahme der Nephelometerproben im elektrischen Kühltank längere Zeit bei etwa 0° gehalten, um den

gelösten Anteil des Chlorsilbers auf ein Minimum herabzudrücken und dadurch die Feststellung des Äquivalenzpunktes zu erleichtern. Die auf Grund der nephelometrischen Vergleichsprüfungen festgestellten Fehlbeträge an Silber- bzw. Chlorion, die bei den sechs ausgeführten Analysen niemals mehr als 0,25 mg Ag betrugen — bei drei Analysen wurde mit der ausgewogenen Menge Silber der Äquivalenzpunkt sofort erreicht — wurden mit Hilfe von verdünnten Standardlösungen von Chlor- und Silberion (entsprechend 0,1 g Ag in 1000 cm³) ausgeglichen. Nach Erreichung des Äquivalenzpunktes wurde ein Überschuß von Silber, und zwar 0,1 g Ag pro 1000 cm³ der Lösung, zugefügt, nach vollständiger Klärung der über dem Niederschlag stehenden Lösung das gefällte Chlorsilber in einem Platin-NEUBAUER-Tiegel gesammelt, gewaschen und mindestens 12 Stunden bei 300° im Porzellantrockenofen getrocknet. Nach der Wägung wurde das Chlorsilber in einem gewogenen Porzellantiegel im Chlorstrom geschmolzen und nochmals gewogen. Der Schmelzverlust betrug meist nur 0,00—0,03 mg, in zwei Fällen 0,13 mg.

Die Wägungen wurden durch Substitution mit Gegengewichten mittels einer hochempfindlichen Waage von KAISER und SIEVERS, die mit Projektionsablesung ausgestattet war, ausgeführt und für den luftleeren Raum korrigiert.

Zur Berechnung der Vakuumkorrekturen dienten die folgenden spezifischen Gewichte:

	Spezifisches Gewicht	Vakuumkorrektur für 1 g in mg
Messinggewichte	8,4	—
Silber	10,49	− 0,027
Silberchlorid	5,6	+ 0,068
Europiumdichlorid	4,86 ¹⁾	+ 0,098
Mittlere Luftdichte	0,00113	

Atomgewicht des Europiums

Verhältnis $\text{EuCl}_2 : 2\text{Ag}$

Analyse Nr.	Präparat	Methode	EuCl_2 im Vakuum	Ag im Vakuum	$\text{EuCl}_2 : 2\text{Ag}$	At.-Gew. von Eu
1	I	A	1,60119	1,55044	1,032733	151,908
2	I	B	2,15842	2,09010	1,032687	151,899
3	I	A	2,59610	2,51389	1,032702	151,902
4	I	A	2,94429	2,85104	1,032707	151,903
5	I	B	2,52095	2,44115	1,032690	151,899
6	II	B	2,29944	2,22660	1,032713	151,904
			14,12039	13,67322	1,032705	151,902

¹⁾ G. P. BAXTER u. F. D. TUENMLER, J. Amer. chem. Soc. 60 (1938), 602.

Verhältnis $\text{EuCl}_2 : 2 \text{AgCl}$

Analyse Nr.	Präparat	Methode	EuCl_2 im Vakuum	Ag im Vakuum	$\text{EuCl}_2 : 2 \text{AgCl}$	At.-Gew. von Eu
1	I	A	1,60119	2,06015	0,777220	151,895
2	I	B	2,15842	2,77705	0,777235	151,900
3	I	A	2,59610	3,34016	0,777238	151,900
4	I	A	2,94429	3,78795	0,777278	151,911
5	I	B	2,52095	3,24349	0,777234	151,899
6	II	B	2,29944	2,95844	0,777251	151,904
			14,12039	18,16724	0,777243	151,901

Sechs Bestimmungen ergaben für das Verhältnis $\text{EuCl}_2 : 2 \text{Ag}$ den Wert 1,032705 und damit das Atomgewicht $\text{Eu} = 151,902$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm 0,002$. Desgleichen führen sechs gravimetrische Messungen zu dem Verhältniswert $\text{EuCl}_2 : 2 \text{AgCl} = 0,777243$ und dem zugehörigen Atomgewicht $\text{Eu} = 151,901$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm 0,004$.

Zur Fällung von 14,12039 g EuCl_2 wurde 13,67322 g Ag verbraucht und 18,16724 g AgCl zur Auswaage gebracht. Als Gesamtmittel dieser zwölf Analysen berechnet sich für das Atomgewicht des Europiums der Wert: **Eu = 151,901**.

Diskussion der Resultate

Dieses Atomgewicht des Europiums, $\text{Eu} = 151,90$, stimmt vollkommen überein mit dem von ASTON aus den Daten des Massenspektrums berechneten, $\text{Eu} = 151,89$, ist aber merklich niedriger als der international gültige Tabellenwert 152,0 und der jüngst von BAXTER und TUEMMLER bestimmte, $\text{Eu} = 151,96$.

Es ist schwer, Gründe für diese letztere Diskrepanz aufzuzeigen. Das von mir analysierte Europiumpräparat war sicher von höchstem Reinheitsgrad, der nicht leicht zu überbieten sein wird. Dafür zeugt das Ergebnis der von Frau Dr. I. NODDACK ausgeführten röntgenspektroskopischen Untersuchung sowie die bei der Gewinnung und Reinigung des Ausgangsmaterials befolgte Methode. Selbst wenn Samarium und Gadolinium in den nach dem spektroskopischen Befund zulässigen Höchstmengen von 0,03% Sm bzw. 0,04% Gd zugegen wären, würde das Atomgewicht des Europiums um nicht ganz zwei Einheiten der dritten Dezimale erhöht werden, die wir bei der chemischen Bestimmung nicht mehr fassen können.

Ist aber das analysierte Europiummaterial hinreichend rein gewesen, um ein innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen richtiges Atomgewicht dieses Elementes zu liefern, dann könnte bei der Analyse seines Dichlorids ein zu niedriges Atomgewicht vorgetäuscht werden,

wenn die Reduktion des Trichlorids nicht quantitativ durchgeführt würde und neben dem Dichlorid noch ein Rest des unveränderten Trichlorids erhalten bliebe. Dieser Einwand kann nach meiner Meinung nicht mit Berechtigung gegen die vorliegende Untersuchung erhoben werden, da sechs Bestimmungen, bei welchen die Reduktion nach zwei Methoden unter verschiedenen Arbeitsbedingungen durchgeführt worden war, zu den gleichen Atomgewichtswerten führten. Die eine dieser Reduktionsmethoden befolgte dabei vollkommen die von BAXTER und TUEMLER gegebene Arbeitsvorschrift, welche diese Forscher zu dem höheren Werte geführt hatte.

Ich glaube deshalb berechtigt zu sein, den Wert: **Eu = 151,90** auf Grund der chemischen Bestimmungen und der massenspektroskopischen Messungen als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Europiums zu betrachten.

Zusammenfassung

Es wurde im physikalischen Institut in Dresden auf elektrolytischem Wege ein Europiummaterial gewonnen, das nach der von Frau Dr. I. NODDACK ausgeführten quantitativen röntgenspektroskopischen Untersuchung einen bei weitem ausreichenden Reinheitsgrad besaß, um einen innerhalb der natürlichen Fehlergrenzen richtigen Atomgewichtswert des Europiums zu liefern.

Aus dem reinen Europiumoxyd wurde im Münchener Atomgewichtslaboratorium zunächst das Trichlorid und dann durch dessen thermische Reduktion mit Wasserstoff ein Dichlorid von offenbar streng stöchiometrischer Zusammensetzung dargestellt.

Die durch Messung mit Silber nach nephelometrischer Methodik ausgeführte Analyse dieses Europiumdichlorids ergab die Verhältnisswerte $\text{EuCl}_2 : 2\text{Ag} = 1,032696$ und $\text{EuCl}_2 : 2\text{AgCl} = 0,777235$, aus welchen sich übereinstimmend das Atomgewicht des Europiums zu $\text{Eu} = 151,90$ berechnet, wenn man der Berechnung die internationalen Atomgewichte $\text{Ag} = 107,880$ und $\text{Cl} = 35,457$ zugrunde legt.

Herrn Prof. O. HÖNIGSCHMID sei für die Erlaubnis, in seinem Privatlaboratorium zu arbeiten und alle seine Apparate benützen zu dürfen, an dieser Stelle besonders herzlichst gedankt.

Die Arbeit wurde durch das große Interesse wie durch die verständnisvolle Unterstützung des Herrn Prof. Dr. R. TOMASCHEK ermöglicht, der mir die dazu nötige Beurlaubung erwirkte.

München, Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.

Dresden, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Mai 1938.

Röntgenuntersuchung von Kobalt-Zinnlegierungen und ein Vergleich des Systems Co-Sn mit Fe-Sn und Ni-Sn

Von OLAF NIAL

Mit 4 Abbildungen im Text

Frühere Untersuchungen

Durch eine Röntgenuntersuchung von Fe-Sn-Legierungen haben W. F. EHRET und A. WESTGREN in groben Zügen feststellen können, welche Art von Phasen in denselben auftreten¹⁾. In einigen Punkten ist aber das Zustandsschaubild dieses Systems noch unklar, und zwar weiß man noch wenig von der Konstitution der Fe-Sn-Legierungen mit etwa 40—50 Atom-% Sn. Die folgende Untersuchung von Co-Sn-Legierungen wurde mit der Absicht begonnen, durch Analogieschlüsse der Lösung dieser noch ungeklärten Fragen, wenn möglich, etwas näher zu kommen. Es schien mir übrigens von Interesse zu sein, überhaupt nach möglichen Strukturanalogien zwischen den Phasen der drei Systeme Fe-Sn, Co-Sn und Ni-Sn zu suchen. Betreffs Ni-Sn ist Vergleichsmaterial schon vorhanden, denn wenn auch noch ziemlich unvollständig, sind während der letzten Jahre Ni-Sn-Legierungen röntgenographisch untersucht worden²⁾.

Im Jahre 1906 machte N. A. PUSCHIN³⁾ elektrochemische Messungen im Co-Sn-System und gab die Verbindung CoSn an. Das nächste Jahr kam F. DUCCELLIEZ⁴⁾ durch Rückstandsanalysen zu den Formeln Co_3Sn_2 und CoSn, während G. TAMMANN⁵⁾ die Existenz von

¹⁾ F. W. EHRET u. A. WESTGREN, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933), 1339.

²⁾ E. FETZ u. E. R. JETTE, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **14** (1935), 165; J. chem. Physics **4** (1937), 537; Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. **124** (1937), 133; W. MIKULAS, L. THOMASSEN u. C. UPTHEGROVE, Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. **124** (1937), 111; P. RAHLFS, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **15** (1937), 343.

³⁾ N. A. PUSCHIN, Ber. d. Polyt. Inst. **6** (1906), 359; Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **39** (1907), 884.

⁴⁾ F. DUCCELLIEZ, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **144** (1907), 1432; **145** (1907), 431, 502.

⁵⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. Chem. **55** (1907), 293.

Co_2Sn und Co_3Sn_4 vermutete. K. LEWKONJA¹⁾, S. F. ŽEMČUŽNY und S. W. BELYNSKY²⁾ machten thermische Untersuchungen und meinten die Verbindungen Co_2Sn und CoSn gefunden zu haben. In Abb. 1 wird das bisher üblich angenommene Zustandsschaubild des Co-Sn-Systems wiedergegeben, das den LANDOLT-BÖRNSTEIN'schen Tabellen entnommen ist. Es stellt eine schematische Zusammenstellung der Angaben der letzterwähnten Forscher dar.

Experimentelles. Die Co-Phasen

Die Legierungen wurden aus KAHLBAUM's reinsten Kobalt- und Zinnpräparaten durch Schmelzen in einem elektrischen Vakuumofen

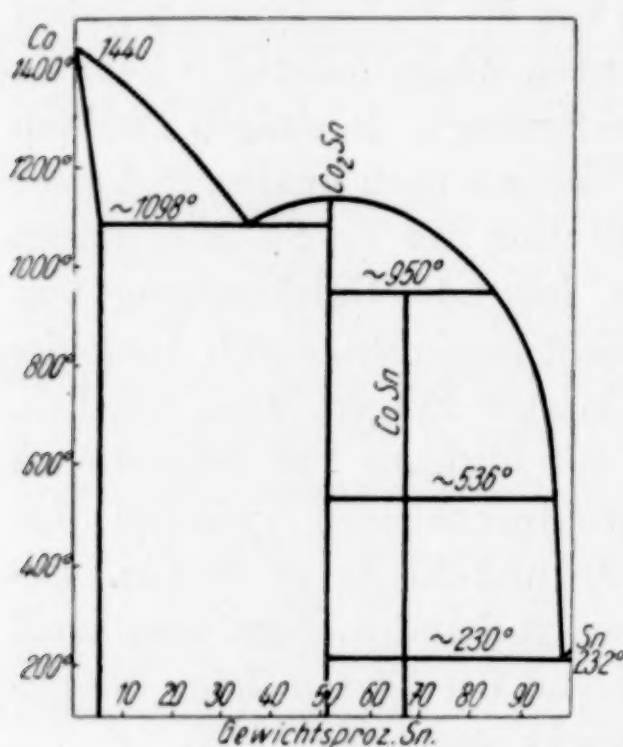


Abb. 1. Zustandsschaubild von Co-Sn nach LEWKONJA und ŽEMČUŽNY-BELYNSKY

hergestellt. Um die Schmelze homogen zu machen, wurden ziemlich flache, aus Al_2O_3 bestehende Tiegel benutzt und die Temperatur während $\frac{1}{4}$ Stunde bei 1500° gehalten. Alle Wärmebehandlung geschah in evakuierten Glas- oder Quarzröhren. Um dabei Sintern zu vermeiden, wurden die zinnreicheren Legierungen mit Glas- oder Quarzpulver vermischt, das nach der Wärmebehandlung durch Sieben entfernt wurde.

Um die in den auf hohe Temperatur erhitzten Legierungen vorkommenden Zustände, wenn möglich, zu fixieren, wurden die Legierungen, nachdem sie etwa 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten waren, in Wasser abgeschreckt, wobei gleichzeitig die Glas- oder Quarzröhrchen zerbrochen wurden. Um anderen Proben umgekehrt Zeit zu geben, sich bei der Abkühlung den einer niedrigen Temperatur entsprechenden Gleichgewichten anzupassen, wurden sie 2 Monate lang bei 260° gehalten.

Bei der Röntgenanalyse wurden nur Pulverphotogramme aufgenommen, wobei die von G. PHRAGMÉN nach dem Fokussierungs-

¹⁾ K. LEWKONJA, Z. anorg. Chem. **59** (1908), 298.

²⁾ S. F. ŽEMČUŽNY u. S. W. BELYNSKY, Z. anorg. Chem. **59** (1908), 364.

prinzip gebauten Kammern, die in Mitteilungen aus diesem Institut beschrieben sind, zur Verwendung kamen¹⁾).

Die Röntgenuntersuchung hat ergeben, daß vier intermediäre Phasen im System auftreten. Von diesen scheinen zwei dieselbe Zusammensetzung zu haben und sind einander auch bezüglich der Struktur nahe verwandt. Für beide stimmt das Grundgitter mit dem des Nickelarsenides überein. Sie werden im folgenden mit γ und γ' bezeichnet. Die anderen sind CoSn und CoSn_2 .

Die bei 470° mit Sn gesättigte α -Kobaltphase, deren Atome in hexagonal dichtester Kugelpackung geordnet sind, hat die Gitterdimensionen $a = 2,504$, $c = 4,067$ Å, was nur ganz wenig die des reinen Kobalts ($a = 2,500$, $c = 4,058$ Å) übertrifft. Die Löslichkeit des Zinns in Kobalt muß folglich bei 470° nur ganz gering sein. Wie erwartet werden kann, vergrößern sich aber die Gitterdimensionen der gesättigten Kobaltphase mit steigender Temperatur. Die flächenzentriert kubische β -Kobaltphase hat z. B., wenn sie sich bei 1000° mit der nächsten intermediären Kristallart in Gleichgewicht befindet und dann durch Abschrecken fixiert wird, eine Würfelkante von $3,555$ Å, während das reine, bis zu gewöhnlicher Temperatur unterkühlte β -Kobalt die Zellenkante $3,534$ Å hat. Aus dieser Vergrößerung des Gitters kann die Löslichkeit des Zinns in Kobalt bei 100° zu $2,5$ Atom-% geschätzt werden.

Die Phasen γ und γ'

Legierungen mit 25 und 33 Atom-% Zinn ergaben, nachdem sie bei oder oberhalb 550° gehalten waren und dann abgeschreckt wurden, Pulverphotogramme, die teils die Linien des β -Kobalts, teils die Interferenzen einer Phase mit NiAs-Struktur enthielten. Die letzten waren auch in einem Photogramm einer Legierung mit 43 Atom-% Sn vorhanden, die derselben Wärmebehandlung unterzogen war. In diesem waren aber die Kobaltlinien verschwunden, während die Interferenzen der Phase CoSn schwach hervortraten. Aus der relativen Stärke der drei Linienreihen konnte geschlossen werden, daß die Phase γ' , die NiAs-Struktur hat, etwa 40 Atom-% Sn enthalten muß.

Ihre Gitterdimensionen haben sich als schwankend herausgestellt. Wenn die Phase bei 550° mit Kobalt gesättigt ist, sind sie $a = 4,103$, $c = 5,169$ Å, und wenn dasselbe bei 850° geschieht, $a = 4,103$, $c = 5,173$ Å. Wenn die Phase sich bei 1000° mit Kobalt in Gleichgewicht

¹⁾ A. WESTGREN, Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr., Inst. Metals Div. 1931, 13.

befindet, sind die Gitterdimensionen $a = 4,116$, $c = 5,177$ Å. An der zinnreichen Grenze des Homogenitätsgebietes sind für die von 950° abgeschreckte Phase $a = 4,096$, $c = 5,161$ Å. Daß das Gitter sich mit steigendem Kobaltgehalt erweitert, steht damit in Zusammenhang, daß es außer den Co- und Sn-Partikeln, die wie die Ni- und As-Atome des NiAs-Gitters geordnet sind, mehrere in den Lücken regellos eingelagerte Co-Atome enthält. Wir begegnen hier einer Erscheinung, die schon früher bei Phasen dieser Art entdeckt worden ist¹⁾.

Für die Dichte der beiden Legierungen mit 33 und 43 Atom-% Sn wurde der Wert 8,83 erhalten. Wenn wir unter der Annahme, daß die γ' -Phase gemäß der Formel Co_3Sn_2 zusammengesetzt sei, berechnen, wieviel Atome in der Elementarzelle vorhanden sind, kommen wir auf die Zahl 4,85 unter Voraussetzung der kleinsten, und 4,91 unter Voraussetzung der größten der oben angegebenen Zellenvolumina. Die Abweichung vom erwarteten Wert 5 scheint zu groß zu sein, um durch experimentelle Fehler erklärt werden zu können. Die Legierungsproben stellten sich bei mikroskopischer Untersuchung als ganz dicht heraus; die Bestimmung der Dichte dürfte deswegen kaum auf 2% fehlerhaft ausgefallen sein. Es ist daher wahrscheinlich, daß die γ' -Phase tatsächlich ein wenig mehr als 40, vermutlich 41—42 Atom-% Sn enthält.

Wenn die oben erwähnten Legierungen unterhalb 550° wärmebehandelt waren, ergaben sie Photogramme, die im großen ganzen das selbe Aussehen wie die der bei höherer Temperatur abgeschreckten Proben hatten. Außer den Linien einer Kobaltphase und den starken Interferenzen, die mit einem NiAs-Gitter im Einklang sind, enthielten sie aber noch eine Anzahl anderer, verhältnismäßig schwacher Linien. Diese nehmen in den Photogrammen in dem Maße an Stärke zu, wie die Interferenzen des NiAs-Gitters kräftiger werden, und gehören folglich derselben Phase an, die diese Linien erzeugen. Es bildet sich offenbar bei der Wärmebehandlung der γ' -Phase unterhalb 550° dadurch, daß die bei höherer Temperatur zufallsmäßig verteilten überschüssigen Co-Atome sich ordnen, eine Überstruktur aus. γ' wandelt sich in γ um.

Bei einer näheren Untersuchung hat es sich gezeigt, daß die hinzukommenden schwachen Linien einer Zelle zugeordnet werden können, die ein viermal so großes a und dasselbe c wie die den

¹⁾ Vgl. z. B. Fe-Sb, G. HÄGG, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis (IV), Vol. 7 (1929), Nr. 1; Ni-Bi, G. HÄGG u. G. FUNKE, Z. physik. Chem. Abt. B. 6 (1930), 272.

starken Interferenzen entsprechende Zelle vom NiAs-Typus hat. Diese letzte, die also nur als eine Grundzelle betrachtet werden kann, hat die Dimensionen $a = 4,089$, $c = 5,198 \text{ \AA}$, und weicht nur ganz wenig von der Zelle der γ' -Phase ab.

Tabelle 1
Pulverphotogramme der Phase γ . Cr-K-Strahlung

<i>I</i>	<i>h k l</i>	$\sin^2 \Theta$		<i>I</i>	<i>h k l</i>	$\sin^2 \Theta$	
		beob.	ber.			beob.	ber.
s	2 3 0	0,1226	0,1236	ss	2 7 1	0,4854	0,4842
sst	0 4 1	0,1517	0,1524	st	4 4 2	0,5059	0,5055
ss	2 3 1	0,1715	0,1719	m	0 4 3	0,5382	0,5388
m	0 0 2	0,1919	0,1932	s	5 6 0	0,5927	0,5921
m	1 5 0	0,2008	0,2017	s	2 8 1	0,5955	0,5948
m	3 3 1	0,2231	0,2240	st	0 8 2	0,6106	0,6096
ss	1 2 2	0,2378	0,2387	ss	6 6 0	0,7023	0,7027
s	2 5 0	0,2539	0,2537	s	1 6 3	0,7128	0,7145
ss	2 2 2	0,2714	0,2713	s	1 10 0	0,7209	0,7222
sst	0 4 2	0,2969	0,2973	s	1 10 1	0,7699	0,7705
sst	4 4 0	0,3124	0,3123	s	4 8 1	0,7778	0,7770
s	1 6 1	0,3279	0,3281	m	5 6 2	0,7855	0,7853
ss	2 6 1	0,3865	0,3855	s	2 2 4	0,8503	0,8509
s	1 5 2	0,3947	0,3949	s	2 9 2	0,8641	0,8633
ss	3 6 0	0,4098	0,4099	m	6 6 2	0,8975	0,8959
s	4 4 2	0,4186	0,4188	st	4 8 2	0,9217	0,9219
st	0 8 1	0,4660	0,4647	m	0 12 0	0,9366	0,9369

ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittelstark, st = stark u. sst = sehr stark

Die Elementarzelle der γ -Phase sollte demgemäß durch $a = 16,36$, $c = 5,198 \text{ \AA}$ definiert sein. Aus Tab. 1 ergibt sich, daß die Interferenzen damit im Einklang sind. Es dürfte indessen fraglich sein, ob dieselbe das wirkliche Elementargebiet von γ darstellt. Die Interferenzen dieser Phase lassen sich nämlich ebensogut einer rhombischen Zelle mit den Dimensionen $a = 8,18$, $b = 7,08$, $c = 5,198 \text{ \AA}$ zuordnen. Nur durch die Untersuchung eines Einkristalls von γ lassen sich ihre Elementardimensionen sicher feststellen. Leider ist es mir bisher nicht gelungen, einen solchen Kristall zu bekommen, und ich habe mich daher genötigt gesehen, das Strukturproblem von γ bis auf weiteres offen zu lassen.

Die Phase CoSn

Legierungen mit einem Zinngehalt zwischen 50 und 100 Atom-%, die bei einer Temperatur oberhalb 550° gehalten waren und dann abgeschreckt wurden, enthielten die Phase CoSn. Diese Kristallart war auch in allen Legierungen mit einem Zinngehalt zwischen 43 und

50 Atom-% vorhanden. In gut homogenisierten Proben mit 50 Atom-% Sn trat die Phase allein auf.

Die Pulverphotogramme dieser Kristallart ließen sich hexagonal indizieren, und die Elementardimensionen stellten sich als $a = 5,268$, $c = 4,249$ Å heraus. Die Elementarzelle enthält drei Gruppen CoSn. Unter dieser Voraussetzung berechnet sich die Dichte zu 8,61, während der experimentell bestimmte Wert 8,51 beträgt.

Die Struktur erwies sich als äußerst einfach¹⁾:

Raumgruppe $D_{6h}^1 - C 6/mm$.

1 Sn in 1 (a); 0 0 0;

2 Sn in 2 (d); $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$, $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$;

3 Co in 3 (f); $\frac{1}{2} 0 0$, $0 \frac{1}{2} 0$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$.

In Tab. 2 werden die berechneten Intensitäten mit den beobachteten verglichen. Die Übereinstimmung ist vollständig.

Tabelle 2
Pulverphotogramme von CoSn. Cr-K-Strahlung

h k l	sin ² Θ		I		h k l	sin ² Θ		I	
	beob.	ber.	beob.	ber.		beob.	ber.	beob.	ber.
1 0 1	0,1331	0,1350	sst	60	3 0 1	0,6364	0,6366	m	7,5
1 1 0	0,1869	0,1881	sst	47	0 0 3	—	0,6507	—	0,1
2 0 0	0,2517	0,2508	m	12	1 0 3	0,7123	0,7134	m	7,8
1 1 1	0,2612	0,2604	st	21	2 1 2	0,7293	0,7281	ss	1,5
0 0 2	0,2892	0,2892	st	27	2 2 0	0,7522	0,7524	st	34
2 0 1	0,3241	0,3231	sst	81	3 1 0	0,8145	0,8151	ss	0,9
1 0 2	0,3514	0,3519	s	1,5	2 2 1	0,8250	0,8247	ss	0,8
2 1 0	0,4398	0,4389	ss	1	1 1 3	0,8383	0,8388	m	9,6
1 1 2	0,4774	0,4773	st	26	3 0 2	0,8532	0,8535	st	29
2 1 1	0,5118	0,5112	st	17	3 1 1	0,8870	0,8874	m	24
2 0 2	0,5397	0,5400	m	7,5	2 0 3	0,9010	0,9015	sst	66
3 0 0	0,5639	0,5643	st	11					

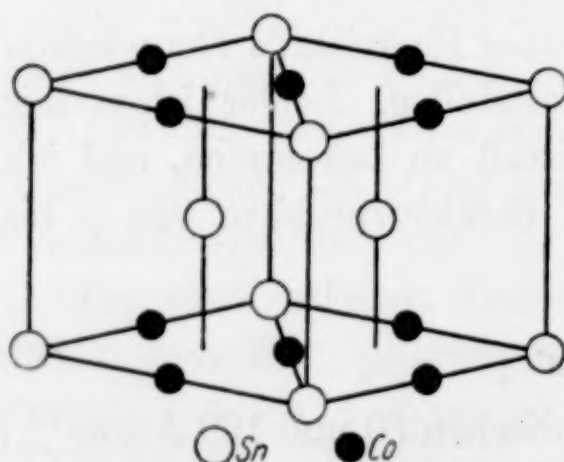


Abb. 2. Kristallbau von CoSn

Die Struktur wird in Abb. 2 veranschaulicht. Sn in 1 (a) ist von 6 Co im Abstände 2,63 Å umgeben, Sn in 2 (d) hat 6 Co im Abstände 2,61 Å, und dazu noch 3 Sn im Abstände 3,04 Å als Nachbarn, und jedes Co ist von 2 Sn im Abstände 2,63, 4 Sn im Abstände 2,61 und 4 Co im Abstände 2,63 Å umgeben. Die Co-Sn-

¹⁾ Bezeichnungen nach „Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen“, Berlin 1935.

Distanzen sind kürzer als die aus den normalen Atomradien für Co und Sn (1,25 bzw. 1,55 Å) berechneten.

Der Strukturtypus von CoSn ist schon früher angetroffen worden. A. ZINTL und A. HARDER¹⁾ haben neuerdings gefunden, daß die Atome in der Phase PtTl in derselben Weise wie die von CoSn angeordnet sind. Auch hier hat sich der Atomabstand merklich kleiner als die Summe der normalen Atomradien erwiesen. Da das Streuvermögen des Pt annähernd das gleiche wie das des Tl ist, haben ZINTL und HARDER nur die Lage der 6 Atome in der Einheitszelle gemeinsam festlegen können. Aus der Ähnlichkeit zwischen einerseits Co und Pt, andererseits Sn und Tl, dürfte nun der Schluß gezogen werden können, daß in PtTl die Pt-Atome die Punktlage 3 (*f*) und die Tl-Atome 1 (*a*) und 2 (*d*) besetzen.

Eine Phase dieser Art ist auch im System Fe-Sn vorhanden. Nach EHRET und WESTGREN²⁾ tritt darin eine Phase (β) auf, die aus FeSn besteht. Sie ist hexagonal mit $a = 5,292$, $c = 4,440$ Å. Bezüglich der relativen Intensität der Reflexe stimmt ihr Pulverphotogramm mit dem von CoSn völlig überein. Ihre Atome müssen folglich in derselben Weise geordnet sein wie die von CoSn.

Die Phase CoSn₂

Legierungen mit mehr als 50 Atom-% Sn bestanden, wenn sie von einer Temperatur oberhalb 500° abgeschreckt wurden, aus Mischungen von CoSn und Sn. Wurden sie aber einige Tage bei einer Temperatur etwas unterhalb 500° gehalten, so bildete sich in ihnen eine neue Phase aus. Eine Legierung mit 66,7 Atom-% Sn wandelte sich bei dieser Behandlung völlig in diese neue Phase um, was ein Zeichen ist, daß sie aus CoSn₂ besteht.

Die Pulverphotogramme dieser Kristallart konnten tetragonal indiziert werden mit $a = 6,348$, $c = 5,441$ Å. Aus der experimentell bestimmten Dichte, 7,75, berechnet sich die Zahl von CoSn₂ in der Einheitszelle zu 3,4. Da die Legierung ziemlich undicht war, kann vermutet werden, daß der obige Wert der Dichte zu niedrig ausgefallen sei, und daß die wahre Zahl von CoSn₂ in der Zelle 4 beträgt.

In den Photogrammen fehlen Reflexe hkl mit $h + k + l$ ungerade und $0kl$ mit k ungerade. Die Raumgruppen D_{4h}^{18} , C_{4v}^{10}

¹⁾ A. ZINTL u. A. HARDER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41 (1935), 767.

²⁾ F. W. EHRET u. A. WESTGREN, l. c.

und D_{2d}^{10} sind somit wahrscheinlich. Durch Betrachtungen über die Koordinationsverhältnisse der Atome, die diese Raumgruppen darbieten, unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Raumbeanspruchung

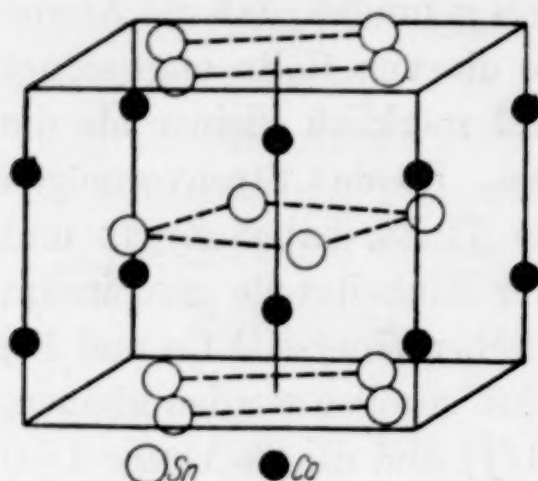


Abb. 3. Kristallbau von CoSn_2

von Co- und Sn-Atomen, gelang es mir, die Struktur zu ermitteln. Sie stellte sich als die folgende heraus:

Raumgruppe $D_{4h}^{18} - I 4/mcm$.

Punktlagen: $(000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}) +$.

4 Co in 4 (a),

8 Sn in 8 (h); $x = 1/6$.

Wie aus der Abb. 3 hervorgeht, stimmen die unter Voraussetzung dieser Atomanordnung berechneten Intensitäten mit den beobachteten völlig überein.

Die Struktur wird in Abb. 3 dargestellt. Jedes Co ist von 8 Sn im Abstände 2,73 Å umgeben, und jedes Sn ist mit 4 Co in demselben Abstände, 2 Sn im Abstände 3,10 Å, 4 Sn im Abstände 3,34 Å und 4 Sn im Abstände 3,43 Å koordiniert.

Tabelle 3

Pulverphotogramme von CoSn_2 . Cr-K-Strahlung

hkl	$\sin^2 \Theta$		I		hkl	$\sin^2 \Theta$		I	
	beob.	ber.	beob.	ber.		beob.	ber.	beob.	ber.
200	0,1280	0,1296	s	3	213	0,5587	0,5586	st	17
002	0,1750	0,1764	m	11	330	0,5827	0,5821	m	4
211	0,2047	0,2058	sst	69	411	0,5943	0,5949	st	15
112	0,2397	0,2411	m	12	420	0,6478	0,6468	s	4
220	0,2573	0,2587	m	5	402	0,6946	0,6938	m	9
202	0,3047	0,3058	st	17	004	0,7054	0,7056	m	6
310	0,3227	0,3234	st	16	332	0,7589	0,7585	st	23
312	0,4994	0,4998	s	2	204	0,8343	0,8350	ss	3
400	0,5168	0,5184	ss	0,7	413	0,9469	0,9473	st	35

Das Zustandsschaubild von Co-Sn. Vergleich mit Fe-Sn und Ni-Sn

Das wichtigste Ergebnis der Röntgenanalyse ist die Entdeckung der Phase CoSn_2 , die bei allen früheren Untersuchungen des Co-Sn-Systems übersehen worden ist. Eine sichere Kenntnis der Zusammensetzung der beiden anderen intermediären Phasen, worüber bisher verschiedene Meinungen geherrscht haben, ist auch durch die Röntgenanalyse erreicht worden. Ein auf Grund dieser Ergebnisse revidiertes Zustandsschaubild von Co-Sn wird in der Abb. 4 wiedergegeben.

Bei aller Ähnlichkeit der Metalle Fe, Co und Ni bilden sie zusammen mit Sn Phasen, die bezüglich ihrer Struktur im großen ganzen verschieden sind. Nur ein einziger Strukturtyp, und zwar der von NiAs, ist den drei Systemen gemeinsam. Die Phase CoSn hat, wie oben erwähnt, ihr Gegenstück in FeSn; im Ni-Sn-System scheint aber keine derartige Kristallart vorhanden zu sein. Eine gewisse Ähnlichkeit in den Röntgenogrammen besteht zwischen der von RAHLFS neuerdings beschriebenen Legierung Ni_3Sn , die Mg_3Cd -Struktur hat, und die von EHRET und WESTGREN als Fe_2Sn aufgefaßte Phase β'' im Fe-Sn-System. Diese Kristallart übertrifft aber jene so sehr an Gitterdimensionen, und ihre Reflexintensitäten unterscheiden sich auch für mehrere Netzebenen so sehr von denen der Ni_3Sn -Photogramme, daß sie nicht genau dieselbe Atomanordnung wie Ni_3Sn haben kann.

Vor allem sollte man erwarten, daß die drei Systeme an der zinnreichen Seite ihrer Diagramme übereinstimmen. Das ist aber gar nicht der Fall. FeSn_2 und CoSn_2 haben ganz verschiedene Strukturen, und so weit vom Ni-Sn-System bisher bekannt ist, scheint eine NiSn_2 -Phase überhaupt nicht vorzukommen.

Der ursprüngliche Zweck der Untersuchung, durch jeweilige Analogien zwischen Co-Sn und Fe-Sn der Lösung der bisher unaufgeklärten Konstitutionsfrage des letzteren Systems näher zu kommen, hat also nicht erreicht werden können. Es scheint kein anderer Weg dazu offen zu sein, als das Fe-Sn-System selbst wieder als Gegenstand einer Untersuchung zu machen.

Zusammenfassung

α -Co vermag nur ganz wenig Sn in fester Lösung aufzunehmen. Bei 1000° enthält aber die mit Sn gesättigte β -Co-Phase etwa 2,5 Atom-% Sn.

Im System kommen vier intermediäre Phasen vor.

γ' ist eine Kristallart vom NiAs-Typ mit Gitterdimensionen zwischen $a = 4,096$, $c = 5,161 \text{ \AA}$ und $a = 4,116$, $c = 5,177 \text{ \AA}$. Sie

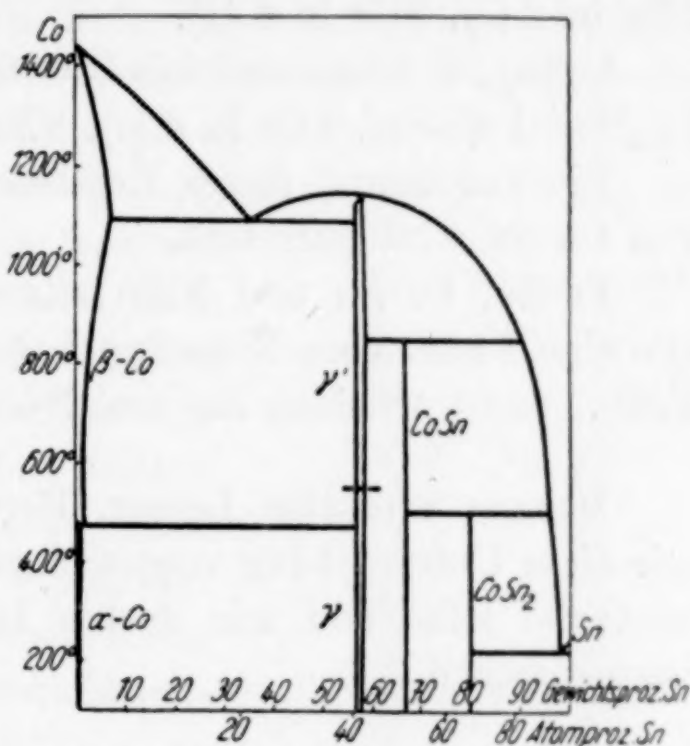


Abb. 4. Revidiertes Zustandsschaubild von CoSn_2 .

enthält etwa 41—42 Atom-% Sn. In dem der Atomanordnung von NiAs entsprechenden CoSn-Gitter sind regellos verteilte, überschüssige Co-Atome eingelagert. Unterhalb 550° ordnen sich diese Atome, und γ' wandelt sich durch Ausbildung einer Überstruktur in γ um. Die dem NiAs entsprechende Grundzelle hat die Dimensionen $a = 4,089$, $c = 5,198$ Å. Die Elementarzelle von γ ist möglicherweise hexagonal mit den Dimensionen $a = 16,356$, $c = 5,198$ Å.

CoSn ist hexagonal mit $a = 5,268$, $c = 4,249$ Å. Struktur dieselbe wie die von PtTi. Raumgruppe $D_{6h}^1 - C 6/mmm$. 1 Sn in 1 (a), 2 Sn in 2 (d), 3 Co in 3 (f).

CoSn₂ ist tetragonal mit $a = 6,348$, $c = 5,441$ Å. Raumgruppe $D_{4h}^{18} - I 4/mcm$, 4 Co in 4 (a), 8 Sn in 8 (h), $x = 1/6$.

Ein auf Grund dieser Ergebnisse revidiertes Zustandsschaubild von Co-Sn wird mitgeteilt.

Fe-Sn, Co-Sn und NiSn stimmen nur darin überein, daß sie alle eine Phase vom NiAs-Typ haben. CoSn hat ihr Gegenstück in FeSn. Sonst scheinen die drei Systeme verschieden zu sein.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. WESTGREN, der mir diese Untersuchung vorgeschlagen hat, erlaube ich mir, für seine wertvolle Hilfe und sein großes Interesse meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Stockholm, Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Mai 1938.

Regelbare Darstellung sehr reinen Sauerstoffes

H. VON WARTENBERG

Mit einer Abbildung im Text

Um reinen, besonders stickstofffreien Sauerstoff in mehreren Litern pro Stunde darzustellen, muß man denselben aus einer Lösung entwickeln, da man allein eine solche mit Sicherheit von Luftresten befreien kann, wofür man bei Verwendung fester Körper keine Gewähr hat. Analytisch prüfen kann man auf kleine Mengen N_2 nicht und so muß eben schon bei der Herstellung auf die sichere Entfernung desselben gesehen werden. Die einfache Wasserelektrolyse ist bei solchen Quantitäten schon etwas unbequem. Sehr einfach gestaltet sich aber die Apparatur durch regulierbares Einsenken eines Katalysators in konzentrierte Wasserstoffsuperoxydlösung.

Auf einen $\frac{1}{2}$ -Liter-Meßkolben wird ein Aufsatz nach der Abbildung eingeschliffen und mit Fett gedichtet. Dieser enthält zunächst eine kleine Glaswinde, mittels derer an einem 0,1 mm dicken Pt-Draht ein spiralig gebogenes 1 mm Ni-Blech 7·6 cm eingesenkt werden kann in die 500 cm³ 30%iges H_2O_2 im Kolben. Das Ni-Blech wird wie die Elektroden bei Leitfähigkeitsgefäßen nach KOHLRAUSCH platinisiert und bei dunkler Rotglut in H_2 geglüht bis es hellgrau ist. Die stürmische Gasentwicklung reißt sonst Pt-Teilchen ab, die zur dauernden Nachzersetzung des H_2O_2 im Kolben führen. Dies tritt auch nach der Sinterung noch ein, aber in sehr bescheidenem Maße. Zweckmäßig läßt man das Blech einmal in einem Reagenzglas mit H_2O_2 reagieren vor dem Aufhängen. Der Aufsatz enthält dann noch einige Glasperlen zum Abfangen gröberer Tröpfchen, ein mit Hg gefülltes Waschfläschchen als Ventil, um das Gas mit etwa 5 cm Hg Druck entwickeln zu können, und einen Hahn.

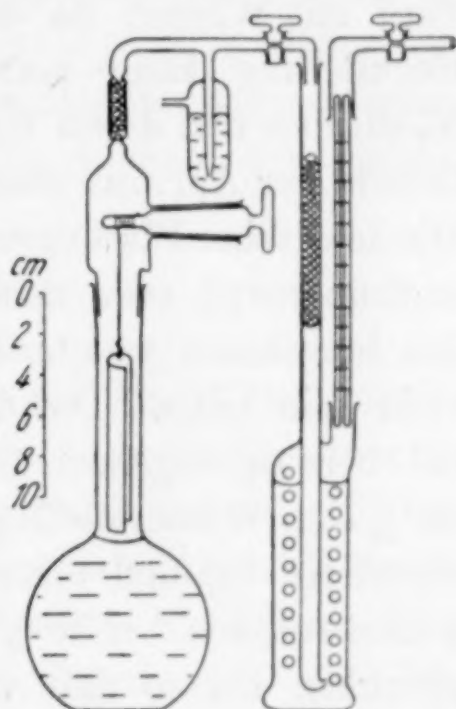


Abb. 1

Mit dem O_2 wird durch die sehr feinen Bläschen nicht bloß etwas gasförmiges H_2O_2 , sondern auch feinsten Lösungstaub mitgeführt. In dem absteigenden, zur etwa 10 cm hohen H_2SO_4 -Spiralwaschflasche führenden Glasrohr, das angesiegelt wird, ist deshalb noch ein 6 cm langes, zusammengerolltes platinisiertes feines Cu-Netz eingeklemmt, das die letzten Reste H_2O_2 vernichtet. (5 Liter O_2 in 1,5 Stunden gaben keine Spur Gelbfärbung mit Titanschwefelsäure.) Das Netz ist im absteigenden Rohr untergebracht, um Rückfluß von Pt-Staub in den Entwicklungskolben zu vermeiden. An die Ableitungsröhre der Waschflasche ist noch ein Meßrohr eines Rotamessers (1—18 Liter Luft pro Stunde) gekittet, um jederzeit die Strömungsgeschwindigkeit ablesen zu können. Will man für Stunden einen gleichmäßigen O_2 -Strom haben, so kommt der Apparat in einen Topf mit Wasser, da der Kolben langsam etwas warm wird. Die Regulierung kann man durch verschieden tiefes Einsenken des Ni-Blechtes und durch Erwärmung des Wasserbades besorgen. Bei 30° lieferte der Apparat stundenlang den Sauerstoff mit 8 Liter/Stunden. Die sehr feine Blasenverteilung wäscht binnen kurzem die im Wasserstoffsuperoxyd etwa noch enthaltene Luft aus, deren Menge infolge des langsamen spontanen Zerfalles des H_2O_2 an und für sich nur klein sein kann. Die durch Pt-Spuren erfolgende Nachentwicklung bei herausgezogenem Blech ist bei Verwendung des gewöhnlichen 30% igen Wasserstoffsuperoxyds viel kleiner als bei Perhydrol, das obendrein fünfmal teurer ist. Die Entwicklung läßt nach (auf etwa 2 Literstunden bei 30°), wenn der Gehalt der Lösung auf 1,5 Gew.-% gesunken ist, so daß von den in 500 cm^3 30 Vol.-% igen Wasserstoffsuperoxydes (Preis etwa 1 RM.) enthaltenen 50 Liter etwa 5 Liter verloren gehen.

Göttingen.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Mai 1938.

Die thermische Dissoziation des Sauerstoffes

Von H. VON WARTENBERG

Mit 2 Abbildungen im Text

§ 1. Die Dissoziationswärme des O_2 wird in den letzten Jahren aus dem Bandenspektrum abgeleitet allgemein zu 117,3 kcal angenommen. Da die spezifischen Wärmen und chemischen Konstanten von O und O_2 bekannt sind, läßt sich das O_2/O -Gleichgewicht exakt vorausberechnen, was z. B. von ZEISE¹⁾ in tabellarischer Form geschehen ist. Unter willkürlicher kleiner Änderung der Wärmetönung kann man es von 1000—3000° C durch die einfache empirische Formel darstellen

$$\log p_0 = - \frac{60350}{4,57 \cdot T} + 3,466.$$

Da die Dissoziation von der Größenordnung der des H_2 ist, müßte es möglich sein, sie chemisch nachzuweisen. Die einfachste und direkteste Methode hierfür ist die des kaltwarmen Rohres. Dieses versagt bei H_2 , da es bei der kurzen Lebensdauer der H-Atome (10^{-8} sec) nicht möglich ist, daß heiße, teilweise dissoziierte Gas schnell genug abzuschrecken. Die O-Atome lagern sich aber an O_2 -Moleküle als Akzeptoren an und bilden das auch bei hohen Temperaturen noch sehr viel langlebigere O_3 , wie ich selber²⁾ mit einem Hinweis auf die Ozonbildung bei anomal tiefen Temperaturen von FISCHER und MARX betont habe und was HARTECK³⁾ vor einigen Jahren genauer erläutert hat. Da nach SCHUMACHER⁴⁾ jeder Dreierstoß $O + O_2$ zu O_3 führt, gibt die Messung der O_3 -Konzentration die richtige O-Konzentration. O_3 läßt sich aber noch in sehr kleinen Konzentrationen (10^{-6} bis 10^{-7} oder mg/m³) durch einfaches Durch-

¹⁾ H. ZEISE, Landolt-Börnstein-Roth, Tabellen (Springer, 1936), 3. Erg.-Bd., 2614.

²⁾ H. v. WARTENBERG u. B. SIEG, Ber. dtsch. chem. Ges. **53** (1920), 2199; H. v. WARTENBERG, Z. physik. Chem. **110** (1924), 285.

³⁾ P. HARTECK, Z. physik. Chem. Abt. B **17** (1932), 120.

⁴⁾ H. J. SCHUMACHER, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930), 369.

perlenlassen durch einige Kubikzentimeter KJ-Stärkelösungen auch bei Strömungsgeschwindigkeiten von mehreren Liter/Stunden quantitativ bestimmen, wie ich¹⁾ für Lüftungsozon gezeigt habe, das eine derartige Konzentration besitzt.

Es kam also darauf an, festzustellen, ob bei einer Temperatur ein Partialdruck $p_{O_3} = p_0$ gemessen werden könnte, der dem berechneten entsprach. Messungen bei mehreren Temperaturen sind überflüssig, da der Temperaturkoeffizient völlig sicher ist.

§ 2. Die Versuchsanordnung bestand aus einem 8 mm weiten Rohr aus Pythagorasmasse in einem 22 cm langen mit 1 mm Pt-Drahtinnenwicklung versehenen Porzellanrohr, in Diatomitstein gebettet. Der Ofen wurde mit einem Transformator mit etwa 20 Amp. geheizt. Von der einen Seite her strömte neben einem Schutzrohr für das geeichte Thermoelement Sauerstoff mit einer mit einem geeichten Rotamesser ermittelten Geschwindigkeit. Am anderen, unmittelbar mit dem Ofenende abschließenden Ende ragte die 10 cm lange Kühlkapillare in das Rohr hinein. Dies bestand aus einer 0,5 mm weiten Neusilberkapillare, konzentrisch umgeben von zwei anderen Röhrchen (außen 3 mm weit), durch welche Wasser (etwa $\frac{1}{2}$ Liter/Minute) bis an die Spitze getrieben werden konnte. Gegen die Ofenwand war die Kühlröhre durch eine übergeschobene Porzellanröhre abgeschirmt, die nur die Spitze frei ließ. An die Neusilberkapillare war eine Glaskapillare gekittet, welche in ein mit 5 cm³ KJ-Stärkelösung beschicktes kleines Reagenzglas ragte. Die Lösung gibt einige Sekunden haltbare Schaumwände, so daß trotz der Strömungsgeschwindigkeit von bis 1,5 cm³/Sekunden die O₃-Absorption vollständig ist. Alle Verbindungen waren mit Siegellack verkittet.

§ 3. Es sind mehrere Fehlerquellen zu berücksichtigen:

1. Da sich mehr NO als O im Gleichgewicht bildet bei Gegenwart von N₂, ist dieser möglichst auszuschließen. Man kann aus den Angaben von JELLINEK²⁾ berechnen, binnen welcher Zeit sich $\frac{1}{10}$ der den Gleichgewichtskonzentrationen bei 1700 K entsprechenden Mengen NO bildet:

Bei Annahme eines N ₂ -Gehaltes % . . .	1	0,1	0,01
Sind die Gleichgewichtskonzentrationen			
Mol/cm ³	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-8}$
Davon bildet sich $\frac{1}{10}$ in Minuten	0,49	1,6	4,9

¹⁾ H. v. WARTENBERG u. G. v. PODJASKI, Z. anorg. allg. Chem. **148** (1925), 391.

²⁾ K. JELLINEK, Z. anorg. Chem. **49** (1906), 27.

Da bei wirbelfreiem Durchströmen des O_2 seine maximale Aufenthaltsdauer nur 10 Sekunden betrug, würde die Zeit zur NO-Bildung nicht ausreichen. Da sich aber sicher Wirbelungen einstellen, wird es besser sein, möglichst N_2 -freien Sauerstoff zu verwenden, dessen Darstellung in der vorangehenden Arbeit beschrieben ist.

2. O_3 wird beim Durchströmen durch Metallrohre zerstört. Dies konnte durch Durchsaugen einiger Tropfen verdünnter Wasserglaslösung mit anschließendem Trockensaugen mit Luft vermieden werden. Zur Prüfung der Wirksamkeit der Schutzhaut wurden die Kühlrohre neben einer Glaskapillare in ein Quarzrohr gekittet, das neben einer Hg-Lampe aufgestellt wurde. Beim Durchströmen von O_2 bildet sich etwas O_3 . Der O_2 wurde unter abwechselndem Verschuß einer der beiden Kapillaren in KJ-Stärkelösung geleitet. In gleichen Zeiten bildeten sich gleiche titrierte J-Mengen, sowohl vor wie nach der Hauptversuchsreihe.

3. Ebenfalls stark desozonisierend wirkt Pt-Staub, der beim Glühen von Pt in O_2 entsteht. Das Thermoelement wurde deshalb mit einem dünnwandigen Porzellanschutzhohr versehen, so daß seine Lötstelle stets genau 2 cm von der Kapillarenmündung abstand.

4. Die O_3 -Ausbeute wird von der Schnelligkeit der Abschreckung abhängen, die nicht unendlich groß gemacht werden kann. Die Wirkung einer solchen Kühlkapillare ist, soweit mir bekannt, noch nicht theoretisch behandelt. Charakteristisch für sie ist, daß nur die vordersten Millimeter für die Abkühlung in Betracht kommen. Die heißen Moleküle werden nur beim Stoß an die Wand abgekühlt. Praktisch fahren aber alle Moleküle aus einem räumlichen Winkel von 180° schief auf die Wand der äußersten Mündung der Kapillare, so daß sie ihre Energie abgeben können. Aber auch bei dem einmal in die Kapillare getretenen und dort strömenden Gas findet der Wärmeübergang ganz vorn statt. In den Kapillaren ist die Strömung (Geschwindigkeit maximal 10 m/Sekunden) weit unter der kritischen Grenze des Umschlages in die turbulente, noch laminar. Für solche Strömungen ist der Wärmeübergang berechenbar¹⁾. Der Sturz von 1000 auf 10^0 findet in einem Rohr von $d = 0,5$ mm bei 1000 cm/Sekunden im ersten Zentimeter in 10^{-3} Sekunden statt. Etwa gebildetes O_3 hat also keine Zeit, wieder in O_2 überzugehen.

¹⁾ Vgl. Der Chemie Ingenieur (EUCKEN-JAKOB), Leipzig 1933, S. 241 und 435. Herr Dr. G. DAMKÖHLER, Braunschweig, war so freundlich, diese Berechnung vorzunehmen.

Viel störender ist das Temperaturgefälle im Ofen vor der Kapillarenmündung (Fläche etwa $0,1 \text{ cm}^2$), welche durch ihre beträchtliche Strahlungsaufnahme (etwa 10 cal/Sekunden) die Rohrwand auf Zentimeter hin abkühlt. Zur Untersuchung des Temperaturgefälles wurde das nackte Thermoelement von der Berührung mit der Kapillarenmündung ab in gemessene andere Stellen axial verschoben. Abb. 1 gibt die Verhältnisse wieder für zwei Ofentemperaturen, die sehr nahe denen gleich waren, wie sie bei den Dissoziationsmessungen in 2 cm Abstand von der Kapillarenmündung eingehalten wurden. Für die Gleichgewichtseinstellung kommen nicht diese hohen Temperaturen in Frage, sondern die etwa 230° tieferen unmittelbar vor der Mündung gemessenen, denn die Gleichgewichte 2atomiger Gase stellen sich erfahrungsgemäß in sehr kurzen Zeiten

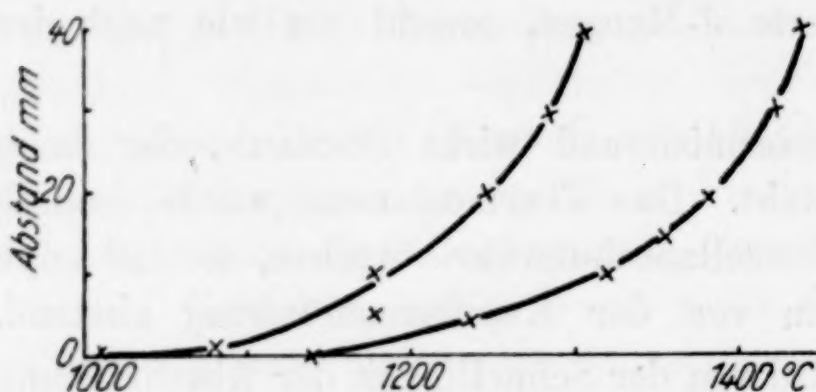


Abb. 1. Temperaturabfall
nach der Kapillarenmündung zu

ein (vgl. z. B. die eingangs erwähnte kurze Lebensdauer der H-Atome). Hier beim O_2 spricht für das gleiche erstens die gleich zu beschreibende Zunahme des p_0 mit steigender Strömungsgeschwindigkeit (langsame Einstellung würde den

gegenteiligen Effekt haben) und zweitens, daß das Verhältnis des p_0 bei zwei Temperaturen dem sicher bekannten berechenbaren entspricht. Bei den Messungen selbst konnte das Thermoelement nicht ohne Schutzrohr benutzt werden, wegen des erwähnten Pt-Staubfehlers. Da aber alles fest eingebaut war, konnte man sich darauf verlassen, daß den im fixierten Abstand von 2 cm von der Mündung konstant gehaltenen Ofentemperaturen von 1390 bzw. 1236° Gleichgewichtstemperaturen an der Kapillarenmündung von 1150 bzw. 1010° entsprachen.

§ 4. Die Titrierung des durch das O_3 ausgeschiedenen J erfolgt mit einer in $0,01 \text{ cm}^3$ geteilten Bürette mit unmittelbar vorher auf $1/10$ verdünnter frisch hergestellter $1/10 \text{ n-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung auf $0,001 \text{ cm}^3$ genau. $1 \text{ cm}^3 1/100 \text{ n-Lösung} = 0,11 \text{ cm}^3 \text{ O}_3 = 0,11 \text{ cm}^3 \text{ O}$. Das gesamte Gasvolumen wurde durch alle 5 Minuten erfolgendes Ablesen des geeichten Rotamessers ermittelt und auf 0° reduziert. Die Tabelle und Abb. 2 geben die Versuche wieder.

Liter/ Stunde	Liter O ₂ red.	cm ³ O ₃ 10 ⁻³	$p_0 \cdot 10^{-6}$ Atm.	t° C in 2 cm Abstand	t° C an der Kapillaren- mündung
2	1,9	1,1	0,6	1390	1150
2	1,9	2,0	1,05	1390	1150
4	1,55	1,8	1,16	1390	1150
4	1,9	2,1	1,10	1390	1150
4	1,9	2,3	1,20	1390	1150
6	1,9	2,54	1,34	1390	1150
6	1,9	2,87	1,51	1390	1150
6	1,4	2,10	1,50	1390	1150
6	1,9	2,87	1,51	1390	1150
6	10,2	1,1	0,11	1236	1010
6	19	1,8	0,10	1236	1010

In der Abb. 2 ist für die höhere Temperatur die Ausbeute gegen die reziproke Strömungsgeschwindigkeit (der besseren Extrapolation halber) aufgetragen. Sie würde für $v = \infty$ um etwa ein Drittel den gemessenen Höchstwert übersteigen.

§ 5. Für die höhere Temperatur 1150° C läßt sich so ein $p_0 = 1,9 \pm 0,1 \cdot 10^{-6}$ Atm. extrapolieren. Diesem Druck entsprechen nach der Tabelle von ZEISE $1165 \pm 4^\circ$ C. Die Versuche bei der niedrigeren Temperatur 1010° sind nur sicherheitshalber ausgeführt, da der Temperatur-

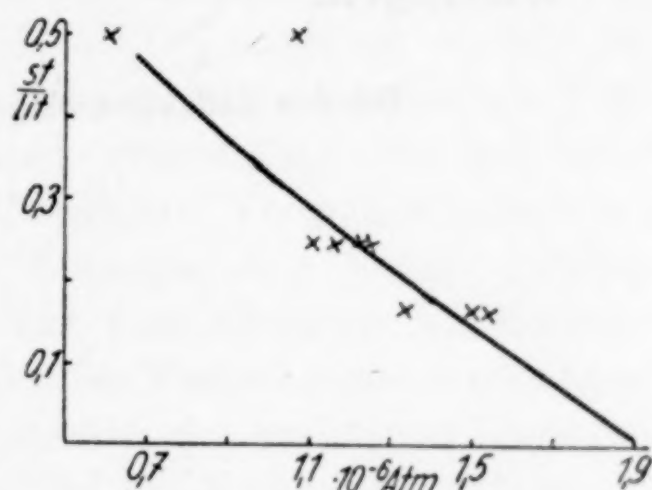


Abb. 2.

Partialdrucke p_0 in 10^{-6} Atm. gegen reziproke Strömungsgeschwindigkeiten

koeffizient des Gleichgewichtes theoretisch sicher ist. Diese Versuche dauerten bei den 10mal kleineren Ausbeuten sehr lange trotz der von vornherein angewandten großen Strömungsgeschwindigkeit. Die gleich große Extrapolation wie bei 1150° für $v = \infty$ führt auf etwa $p_0 = 0,14 \cdot 10^{-6}$ Atm. Die Tabelle von ZEISE gibt für diesen Druck 1010°, eine natürlich nur zufällig so genaue Übereinstimmung.

§ 6. Man kann also die dem Gleichgewicht $2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2$ entsprechenden p_0 experimentell bei 1150 und 1010° C nachweisen, in Übereinstimmung mit der spektroskopisch gefundenen Dissoziationswärme 117,3 kcal. Damit ist zugleich auch die eingangs erwähnte Erklärung von Ozongewinnungen bei relativ niedrigen Temperaturen gesichert, entsprechend den Rechnungen HARTECKS. FISCHER und MARX¹⁾

¹⁾ F. FISCHER u. M. MARX, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, (1906), 2563 u. 3631.

sowie RIESENFELD¹⁾ fanden beim Vorbeiblasen von O_2 an Nernststiften oder Durchleiten durch Quarzkapillaren unter ganz undefinierten Abkühlungsverhältnissen bei ganz undefinierten Temperaturen von 11—1300° O_3 -Mengen von derselben Größenordnung wie in dieser Arbeit, also millionenmal mehr als dem Gleichgewicht $3O_2 \rightarrow 2O_3$ entsprach. Die zur Erklärung gemachten Hypothesen sind offenbar überflüssig, da auch sie einfach Ozon fanden, welches aus O-Atomen entstanden war, welche im Gleichgewicht mit O_2 standen in einer allerdings viel höheren Konzentration als man früher vermuten konnte, ehe man die relativ kleine Dissoziationswärme des O_2 kannte.

¹⁾ E. M. RIESENFELD, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 31 (1925), 435.

Göttingen.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Mai 1938.